



TVJENAMIJISHV

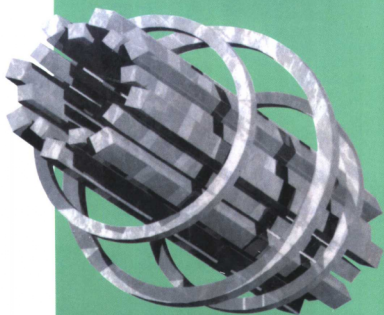
纳米技术

[日] 川合知二 主编

朱平 范启富

孟雁 译

nano



——文匯出版社

图解

纳米技术

[日] 川合知二 主编
朱平 范启富
孟雁 译

nano



ISBN 7-80676-300-7



9 787806 763001 >

ISBN7-80676-300-7/G · 152

定价: 27.00 元



解

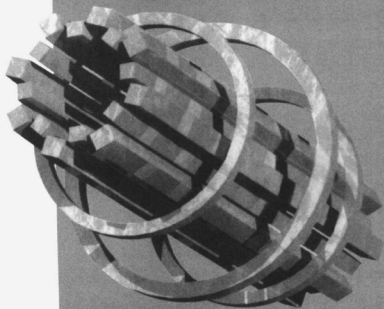
TVJENAMJISHV

纳米技术

[日] 川合知二 主编

朱平 范启富

孟雁 译



W——文匯出版社

图书在版编目(CIP)数据

图解纳米技术/(日)川合知二编著;朱平,范启富,孟雁译. —上海:文汇出版社,2004.1

ISBN 7-80676-300-7

I. 图... II. ①川... ②朱... ③范... ④孟... III. 纳米材料-图解
IV. TB383-64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 097899 号

图字:09-2003-429 号

图解纳米技术

図解ナノテクノロジーのすべて

编 著/(日)川合知二

译 者/朱 平 范启富 孟 雁

责任编辑/刘 刚

封面装帧/周夏萍

出版发行/文匯出版社

上海市虎丘路 50 号

(邮政编码 200002)

经 销/全国新华书店

印刷装订/上海浦东北联印刷厂

版 次/2004 年 1 月第 1 版

印 次/2004 年 1 月第 1 次印刷

开 本/890×1240 1/32

字 数/360000

印 张/13.5

印 数/1—5100

ISBN7-80676-300-7/G·152

定 价/27.00 元

高新科技的通俗普及

王仲伟

科学技术是第一生产力,是先进生产力的集中体现和主要标志,科技进步和创新是生产力发展的决定因素。科学技术的突飞猛进,给世界生产力和人类经济社会的发展带来了极大的推动,未来的科技发展还会产生新的重大飞跃,我们必须敏锐把握这个客观趋势。当今世界科技革命日新月异,综合国力的激烈竞争,东西方文化的相互激荡,说到底,是科学技术的竞争,是人才的角逐,我们必须认清这个天下大势。纳米技术就是当今时代的一次科技革命,从而将引起 21 世纪又一次产业革命;纳米在未来社会的应用将远远超过计算机技术,成为未来信息时代的核心之一。引进和创新纳米技术,介绍和普及纳米知识,是一件具有十分重要而紧迫意义的工作。

普及像纳米这样的高新科技知识,不但是先进生产力发展的需要,而且也是推动先进文化前进的内容。科学知识的普及,不仅能提高人的智慧和技能,更重要的是有助于科学的世界观、正确的人生观、先进的价值观的确立,抵御一切例如邪教那样的愚昧意识的侵袭,成为“四有”新人。普及高新

科技知识的重点人群,一是青少年,二是各级干部。青少年是祖国的未来,他们能否掌握科学技术知识,掌握科学的思维方式和行为方式,关系到人才这个第一资源的质量,关系到现代化建设的明天。各级干部,尤其是领导干部,是改革开放和社会主义现代化建设的骨干,他们能否掌握足够的高新科技知识,掌握科学的立场、观点和方法,关系到科学技术这个第一生产力的作用能否在现实中充分发挥,关系到发展这个执政兴国的第一要务能否落到实处。

科普工作要入耳入脑,就要深入浅出,通俗易懂,这样才能为大众所理解、所掌握。在这方面,译自日本的《图解纳米技术》和《图解纳米技术的应用》作了很好的尝试,通过纳米权威的详尽解说,通过生动的图解,既准确又易懂,不但为更多的人了解纳米技术提供了过“河”的“桥”和“船”,也为我们普及高新科技知识提供了有益的启示。

前 言

纳米技术,作为将带来新产业革命的一门科学技术,受到了广泛的关注。它将使 IT、生物、环境、能源、材料等所有领域发生大的变革,现已初露端倪。应用纳米技术,可以将国家图书馆的所有信息资料都记录在砂糖粒大小的物质上,制造出用小的超分子集中攻击身体中的癌细胞的药物,创制出极微小的超高密度智能器件,创制出超高强度且具有期望寿命的循环材料。它不仅仅是改变未来的技术,作为最尖端技术,已贡献于现有产业。

纳米技术是在纳米(即十亿分之一米)级进行微细裁剪、编排原子分子、观察和操作极微观世界的技术的总称,它是由作为在纳米大小的材料上发现新功能的科学技术发展而来的。由于它将导致所有领域产生飞跃性的革新,是科学技术工作者每时每刻都必须关注的关键技术。

本书是以“纳米技术为何物?”、“其具体内容”、“对社会和产业有何影响”等为主线,通过图解形式浅显易懂地介绍具体事例的入门书。虽然本书的主要议题是纳米技术,但由于其范围非常广泛,“它到底为何物”、“能干什么”等还不是十分清楚。鉴于这一点,本书将重点放在“该技术能干什么”上,并且尽可能地使用浅显易懂的词语和大量的图片使非研究型读者也能理解其概要。本文中所收录的技术,是从正在进行的研究中被认为现阶段至少应当知道并且在原材料、加工测量技术以及与产业密切相关的未来技术中将发挥重要作用的那些技术中选取的(本文所收录的技术根据下述标准选择:(1)作为纳米技术正在进行研究的内容;(2)现阶段至少应当知道的那些技术;(3)在原材料、加工测量技术以及与产业密切相关的未来技术中将发挥重要作用的那些技术)。本书为了避免以相同时间尺度叙述每个技术,将所述内容的实用化时期分成“已实用化”、“短期内”、“中期内”、“长期”四项,

并表示在开头。虽然各个技术并不能单纯这样分类,但也许可以成为一个基准。

纳米技术,从对其感兴趣并从事其研究的人们具有电子、化学、机械、生物等领域的交叉视点和目标这一点来看,将对今后技术的发展产生重大影响。完全可以期待不同领域的人的合作带来的无法估量的可能性。不过这种努力刚刚开始,收录有广泛事例的实践还很少。本书收录了所有纳米技术领域的具体事例,不仅对于想加深理解纳米技术的普通人和学生,而且对于那些想和其他领域合作开拓纳米技术新的可能性的研究者及试图开辟新产业的企业与创业者都将有所帮助。

川合 知二(大阪大学 产业科学研究所教授)

高新科技的通俗普及

王仲伟

前言 1

第一章 通向明天的纳米技术 1**第二章 尖端材料·原材料领域的纳米技术** 21

- 新纳米尺度材料的制备 22
- 碳纳米管 28
- 富勒烯 33
- 纳米金属 39
- 纳米陶瓷 46
- 纳米玻璃——以纳米光电子玻璃为中心 52
- 纳米团簇——呈现多种多样功能的新材料的宝库 58
- 全息功能材料——由层状结构产生的超高功能材料 64
- 沸石——纳米空间内寄予厚望的晶核材料 70
- 纳米粒子——用超微粒子包覆微粒子来构建新功能 76
- 纳米高分子——通过分子集合体的合成来制备新材料 82
- 纳米智能材料——通过自组装自发地形成纳米结构 86

第三章 纳米加工·测量 93

- 纳米加工 94
- LIGA 工艺——利用 X 射线的三维微细加工工艺 99
- 用于纳米加工的蚀刻技术 104
- 气体团簇离子束 111
- 纳米级的超平坦化加工技术 116
- 纳米测量技术 119

- 纳米探测——移动小传感器并进行观察的显微镜 125
- 纳米振动子——小振动子感知纳米世界 131
- 获得所有物质的界面纳米结构的中子反射率法 ... 138
- 基于 X 射线衍射的塑料制品的高次结构解析 ... 145

第四章

不同产业中的纳米技术 153

电子信息通信

- 半导体纳米过程——以无掩模纳米制版技术为中心 154
- 半导体纳米器件——用少的电力传送多的信息 160
- 量子点——一个一个控制电子的纳米器件的功能块 167
- 量子计算机——超高速运算成为可能 173
- 量子瞬间移动——实现终极密码化的不可思议的技术 178
- 使用纳米技术的下一代光电器件 184
- 自由操作纳米光 189
- 写入数据永不消失的垂直磁记录方式 194
- 下一代显示技术——BSD 技术 201
- 用分子链进行纳米导线布线 207
- 在钻石表面制作纳米晶体管 213
- 仅接触就粘上的常温结合 219
- 让 DNA 制作电子线路 222

化学·原材料·环境领域

- 玻璃芯片上的化学实验工厂 228
- 化学 IC 将改变化学世界 233
- 相分析芯片——用对角长数厘米的芯片高速分析溶剂的成分 238
- 通过激光化学反应设计功能物质 244

- 仅制造所希望物的有机合成 250
- 用小孔进行物质分离的膜技术 256
- 使用超临界流体制备超微粒子 261
- 通过机械融合制备功能复合粒子 269
- 功能涂料纳米技术 274
- 表面涂陶瓷的人造细胞 280
- 用微弱光呈现功能的光催化 286
- 具有高皮肤渗透性的化妆品载体·系统 291
- 低成本净化含有微量微粒子的水 296
- 铝造纳米结构 304
- 像铁一样强的轻铝合金 311
- 能自行调节湿度的壁——智能型调湿材料的开发
和应用 317

生物·医疗·医药(生命科学)

- 生物材料中的纳米科学 325
- 纳米靶向给药 330
- 能变成真骨的人造骨 335
- 用超高灵敏五感传感器创造舒适环境 341
- 由 50 分之 1 的 1 滴血即可知道遗传基因信息
——纳米生物芯片技术 347
- 细菌产生的纳米磁粒子和生物磁铁 354

能源

- 纳米组织的储氢材料将拓宽未来的能源 361
- 能充电的太阳能电池的开发 367
- 未来的汽车材料——聚合型纳米复合材料的物性
和功能 373

汽车·机械

- 纳米空间的造型艺术——10 分钟在头发上雕刻
葡萄酒杯 379
- 微作业用超小型机器人 386

- 活跃在医疗领域的微纳米机械技术 393
- 微加工组装用试制系统 402

第五章

- 纳米技术展望 407

论坛 18, 90, 151

“nano”



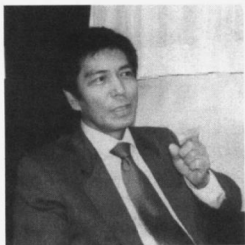
第一章 通向明天的 纳米技术

最近,纳米技术这一词语频繁出现在杂志、报纸等传播媒体上。我想大家虽然可能也注意到了,但也许会感到无论如何也弄不清楚实际上“它到底是什么样的东西?”、“它能干什么?”。不过这样讲也并不过分,这是由于该技术所涉及的领域之广泛,以至于即使是该领域的研究专家也不完全能掌握其全貌以及蕴藏着无法预测其将扩展到何处的无限可能性的缘故。它是关于人眼无法观测到的未知世界的不可思议的技术。本章将介绍其概要。

通向明天的纳米技术

大阪大学 产业科学研究所

川合 知二

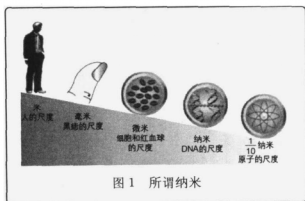


纳米世界欢迎你

“纳米技术”为何物

纳米技术中的纳米是一接头词,1 nm 表示 10 亿分之 1 米。纳米大小的东西用肉眼是看不到的。因此也难于想像,1 米和 1 nm 的比值正好相当于地球和乒乓球的之比。这样一想,可以认为纳米技术是处理异想天开小的东西的科学。实际上,可以说纳米大概就是分子

DNA 那么大。说起这种大小及其以下,由于是只能容纳 100 种原子的区域,决定世界上所有物质的个性的最小级的区域就是纳米世界。我想大家都已能理解纳米有多大,然后将介绍纳米技术。一般可以将纳米技术定义为“在原子分子纳米级控制结构和机能的关于物质、材料、器件及过程系统的科学”。不过看了该定义后,什么也不知道。



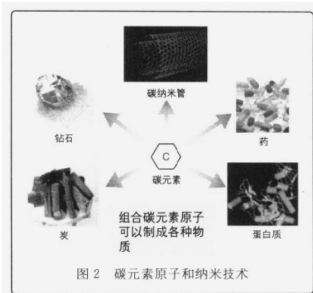
我经常将纳米技术解释为“如果适当调整原子、分子的排列,能获得具有惊人价值的东西”。

这个世界上的所有物质的根源仅仅是一百来种原子,并且根据它们的排列规则,物质被赋予各种各样的性质。例如碳的原子,根据其排列可以成为钻石,但也可以成为一般的碳。东西不同,其价值也完全不一样。不过最近的研究表明,通过自如地运用纳米技术能制造出高价值的东西。例如,如果像筒一样来回卷,就成为应用领域非常广泛的碳管。还有如果将碳元素和氮元素组合在一起,就成为蛋白质,药物……总之,即使是完全相同的原子,根据其排列方式也可以制造出具有惊人价值的东西。而且,全世界都清楚地注意到了这一点,已经开始摸索在产业中的应用。这是理解纳米技术的第一要点。

为什么纳米技术很重要

平常,在我们的生活中以“米”为单位标准。其千分之一即“毫米”也是和肉眼能看见的范围。进一步,毫米的千分之一即“微米”是细胞、红血球的大小,不管怎样这好像还是可以想像的。再进一步,“微

米”的千分之一即“纳米”单位由于和日常生活离得比较远,怎么也想像不出它有多大。虽说是分子 DNA 那般大小,即使这样也还未完全吻合。不过最近人们渐渐地懂得了只有它那里还有许多宝藏。



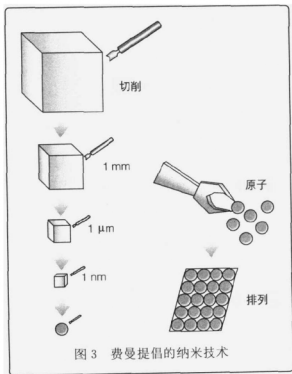
纳米以下的区域是只有 100 来种原子而且没有什么个性的世界。不过,通过排列其分子就可以产生分子和 DNA。也许谁都知道 DNA 蕴含着遗传基因。稍微变更一下它,人就会生病,有时会变成巨人,有时会变成猴子。虽然 DNA 本身并没有发生多么了不起的变化,却大大地改变了上级世界,基础信息也全部保存在这里。正因为如此,才显示出纳米级的重要性和神秘性。总之,能控制像 DNA 这样的基础物质信息是理解纳米技术的第二要点。

纳米技术包括哪些内容

进入可以说是万物根源的纳米世界该如何做呢?众所周知,有“自上而下”和“自下而上”两条途径。所谓“自上而下”是指不断裁剪细分大东西的方法,而“自下而上”原来是指将非常小的东西堆积成某种程度大小的东西的方法。

接下来,介绍纳米技术和这两种方法的历史背景。第一个纳米技

术是美国物理学家理查德·费曼在 1950 年代所倡导的“理查德·费曼的纳米技术”，它是像用凿子裁剪某物这种“自上而下”方法的基础。过去费很大工夫充其量达到 $1\text{ }\mu\text{m}$ ，现在使用光刻微细加工技术可以达到纳米级，极端点讲，现在可以分解到一个原子的水平。这使得半导体电子材料的超精密加工成为可能，是非常重要的纳米技术的分支。

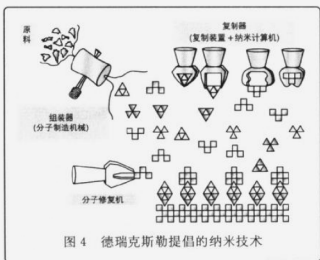


考虑一下制作纳米尺度的超微细东西的情形。从我们的日常感觉，许多人能想像得到微细雕刻这种“自上而下”方法。这确实简单而又易于理解。

可是，让人感到意外的是受到学术界和产业界注目并且作为美国国家纳米技术计划的不是“费曼的纳米技术”。那么，究竟是什么使得纳米技术到目前被广为关注？

被广为关注的是基于麻省理工的博士生德瑞克斯勒的思想的“纳米技术”，即“自下而上”方法。他有一个梦一样的设想，就是如果将原

子分子放进称做“分离器”的机器里,于是原子分子就根据程序排列,制备出所希望的物体。乍一看,这好像就是异想天开。想自由地操作原子和分子的想法由来已久,虽然形式不同,但可追溯到古炼金术时代。其原因是由于人们认为通过调整原子和分子的排列可以制备出有价值的物体。从那时起人们已经有了通过 DNA 控制大大改变上位世界本质的物质信息这样与纳米技术的本质相同的思想萌芽。这就是由科学依据和高技术水平、特别是最近开发出的“自组织化”方法所支持的现在的纳米技术。并且“纳米技术”没有什么不可思议,问题是你如何看待在我们的身体内日常所发生的事情。



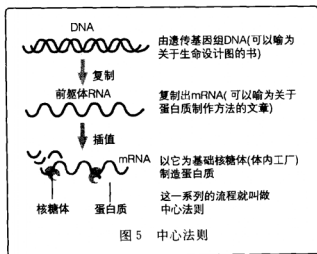
在身体内,根据 DNA 的设计图,生产细胞膜、蛋白质及具低聚糖传感器作用的东西。这并不是由谁排列制造的,而是根据程序自然而然产生的。正像从这一点看到的,乍一看像科幻的纳米技术在生物世界里却是极其自然的想法。将它应用于我们的日常生活会怎么样呢?

我们在做西服的时候首先要买布料,然后裁剪缝制。不过请考虑一下蝉的情形。蝉会脱皮,它可看作是蝉的衣服,但并不是将布缝制在一起。说穿了是将原子结合在一起做成的。如果同样考虑的话,将来也许即使不买来布料也可以从单纯的材料,用添加上袖子、衣襟等的方法来制作过去需由缝绉女工来缝制的衣服。这样的时代也许不

久就会来到。这样,将生物的规划好的自组装化的想法用于各种材料制备的研究是以我们研究小组为首的日本研究者率先进行的。

上面介绍了纳米技术的两条途径,即自上而下和自下而上两种想法。首先这种想法是基础,如何应用它推动产业的发展以及将导致科学技术如何变化才是今后的关键。另外,自上而下和自下而上这两种方法不管是哪一种都是不够的,同样都是不可或缺的。在人体中确实是仅仅通过堆积作用就可以使一切事情就绪,但是作为技术和产业,全部弃而不用原来的裁剪概念不是上策,可以认为在考虑今后将出现何种产业和生产何种产品时,仍不是任一单一方法能够解决的,非常需要将这两种方法结合起来使它们不断融合并不断提高。

为什么现在会出现纳米技术



7 卷

纳米技术热正在不断升温。想一想为什么现在会出现纳米技术。

作为理由,我们认为首先必须考虑“现在”这一特定的历史背景。随着科学技术的发展,传统产业出现了停滞,与此同时新兴产业正处于萌芽;另外作为纳米技术重要组成部分的“观察技术”、“微细加工技术”、“自下而上的堆积技术”都已经具备,并踏入了“纳米”这一领域,并且,在纳米领域,担当重要功能的新世界还有很多。这些全部出现在眼前就是“现在”这个时代。其中特别重要的是用各种各样的技术

集中控制纳米的时代。例如在电子领域,微细加工半导体等材料的技术已经进入了纳米时代。与此同时在化学领域,从曾经即使是分子也只能处理像苯、氨这样简单分子的阶段开始转移到处理蛋白质、超分子等大而复杂东西的阶段,这时,需要进行纳米级的控制。也就是需要从上削细这种自上而下和由下堆积这种自下而上这两种技术,以及观察纳米尺度的测量技术。解读“纳米物质具有非常优良的性能”这一特性的所有科学技术同时汇聚在纳米世界。实际上科学技术正在发生巨大的进步。这正是纳米技术的意义所在。

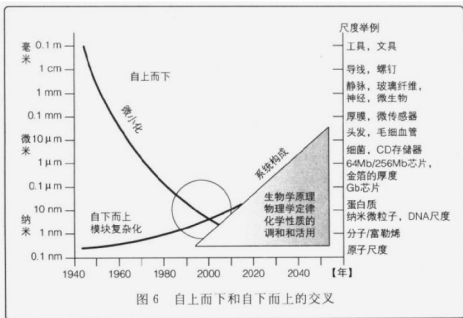


图6 自上而下和自下而上的交叉

另外,作为纳米技术的影响,相对于原来按学科进行的研究,给出纳米尺度即交叉学科的观点也是很重要的。

迄今为止,一直是纵向进行的化学、物理学等的研究,从纳米的角度来看有许多惊人的共同点。在物理学学科,有由于呈现意味深长的新物性而被寄予厚望的“适中显微学”,同样,在化学学科有“超分子”,在生物学科有“纳米生物”,在机械学科有“纳米机械”,各学科的研究都分别在当中。这些易被看成是相互独立的技术,但实际上,它们有太多的共同点以至于几乎没有什么不同。直到现

在,由于仅分别关心本学科的研究,产生了许多浪费。通过纳米将它们统一,将是给出一个共同目标并融合它们的契机。通过这种技术融合交叉,正在出现打破迄今闭塞的新架构。另外,这对于进行技术开发的组织也是非常重要的,今后的组织必须具有共同的认识且相互协作。虽然跳出原来的组织形态还有比较大的阻力,但纳米技术这一新观点以及对它的高度关心将成为改变过去的组织观念的好机会。

纳米技术将改变我们的生活

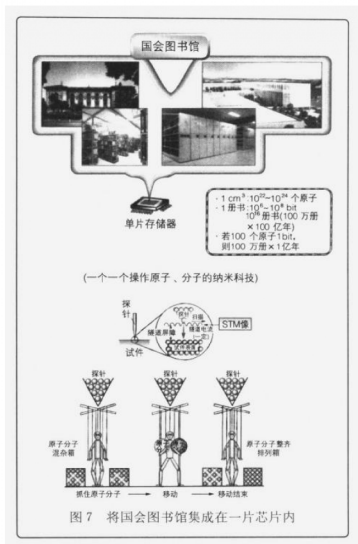
纳米技术将导致我们的生活发生何种变化?

“纳米技术将导致我们的生活发生何种变化”?在正式说明这一点之前,让我们先思考一下下面的问题。在有关纳米技术的报道中,常常是将非常长期的和最近几年的紧急课题混杂在一起,全部以相同的比重叙述。为了正确理解纳米技术,有必要就每个技术先思考一下其需要多长时间才能实现。因此我们想就长期技术、中期技术和极短期技术通过例子来分别思考。

首先作为从长期的角度必须考虑的技术,就有美国前总统克林顿倡导的国家计划和日本正在进行研究的“收录国家图书馆的信息在一片芯片上”这样的课题,它具有非常易于理解的目标。虽说原理上是可能的,但可以说是相当长期的目标。

下面说明其原理。 1 cm^3 角砂糖中有 10^{24} 个原子。那么这是如何计算得来的?原子的大小为 1 Å , 1 cm 为 10^8 Å 。因此,计算长 \times 宽 \times 高就可以得到 1 cm^3 有 10^{24} 个原子。

很难想像 10^{24} 这个数字。例如,据说一张 CD 所拥有的信息正好是 10^9 bit ,那么一张 CD 大概可以容纳下一本书的信息。因此假定一本书的信息量为 10^9 bit ,那么一粒角砂糖可以装入 10^{16} 册书的信息。假定全世界一年出版 100 万册书,可以算出要填满该空间需要 100 亿年。这样考虑的话,将国会图书馆的书全收录在一片芯片上是一件容易的事。



虽然原理上可能,但在技术上还有很多很多的难点。例如将原子一个一个排列并读出它的作业现在还是相当了不起的事情。现在作为其手段正在进行研究的是使用扫描探针显微镜(SPM)用探针排列原子、并读出信息的技术。由于使用一个探针读出信息非常花时间,近年来,使用多探针如 1000 根或 1 万根有时甚至 100 万根左右的探针来排列原子或读出信息。由于这样的技术正在发展起来,虽然是长期课题,但非常有希望在 10 年、20 年后变

成现实。

作为中期目标,像科幻一样用纳米技术治病距离实用相当近。据说大概 10 年以内就可以实现它。其中一例是靶向给药技术。在美国,有将由于身体的某处病变去世的人放在液氮里保存在银行里的说法。将来随着纳米技术的进步,如果能治好病变部分,就能够起死回生。

例如,癌症的治疗,将药物直接输送到患部就可以了。现在开始进行研发的是制作比分子稍微大点的纳米粒子,然后将药物放在其中的技术。由注射进入体内的粒子通过血管送往患部。打开血管上吸收营养的小孔,由于血管的孔太小,不能吸收粒子。不过对于打开癌细胞那样的大孔患部,有将它们一齐吸收的组织。即在纳米级,进行大小或化学的几种调整,将药输送到仅需要药物的局部组织。希望这也是纳米技术非常重要的作用。还有为此,高分子、富勒烯和纳米管的应用也在研究中。

那么更短期的目标是什么呢

这种情况是离产业更近的具体内容。下面让我们举一例。人们都渴求能再造一个自己。现在正在实现这种梦想的尝试。最典型的是克隆人,围绕克隆人有人格等各种各样的问题正在全世界范围内进行着热烈的议论,但还没有达到实用阶段。另一个是生物芯片,你也许会感到有些意外。

说起机器人,现在本田和索尼正在开发非常优秀的机器人,不过,印象是还远未具有人的功能,如果要达到人的水平,还有很长的路要走。

那么实用纳米技术的方法会怎样呢?

这时,并不是再现人的全部功能,具有传感器和记忆部分即眼睛、鼻子、口等五官的功能是最被看重的。作为事例,是考虑已经商品化的网膜芯片。普通的人工网膜采用传感器那样的东西接受信息,并进行计算机处理的方法。不过,在网膜芯片等五官芯片中,从计算机中的 CPU 到布线、系统、电介质、磁体以及半导体全都装在非常小的芯

片上。于是能够进行感知光和磁并将它处理后送给身体等一系列的处理,具有和真物一样的功能。

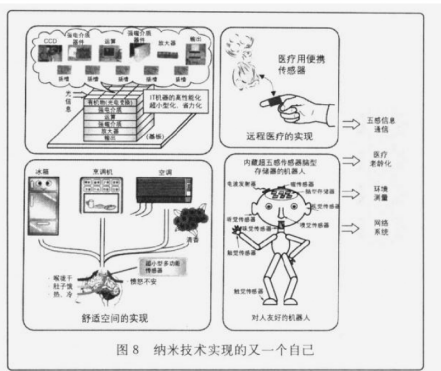


图8 纳米技术实现的又一个自己

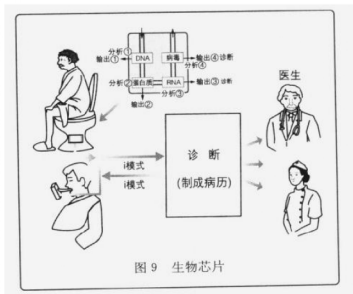
在五官传感器中,有已经产品化的像网膜芯片一样的东西,还有被认为可以扩展应用到触觉以及其他感觉中的小装置。

在医院里躺在病床上的残疾人感到不舒服时,如果作为身体的一部分,带着非常小的芯片会如何呢?感到热时,感知体温和汗液,降低空调的温度,还有家属不来看望情绪低落时检测分泌物,房间内发出香草的香味,实现舒适的环境。

这些都是通过极限纳米加工和组装原子分子的自下而上的融合而率先实现的技术。虽然仅用自下而上能造出体内的零件,但仍然是人造物。组合使用半导体技术和自下而上技术是纳米技术现实而理想的状态。具有这种功能的纳米技术一般地也许属于IT的范畴,不过五官通讯、医疗老龄化、环境测量、网络系统等交织在一起,可以预计将对社会产生重大的影响。

另外,在我们的身体中,DNA 在设计蛋白质的同时,这些蛋白质通过重复各种各样的相互作用,调整好身体的状态。为此,身体内存在着无数的受容体以进行血糖值等的各种各样的调节。不过从外部进行检查时(如果能的话),常常伴随着疼痛,因此避免直接用自己的身体进行检验是所希望的。

因此,作为生物芯片的另一种可能性,就是将自己身体的重要的蛋白质种植到芯片上,然后检查它。即实验用的自己。



例如癌症的情况,据说在早期阶段,有分泌物等特征,但对此不注意延迟治疗的情况比比皆是。假如使用该芯片,检查唾液、极微量的血液,并将其结果通过 i 模式等制成病历卡,实时地将异常信号发送给医院,就可以有效地解决这种问题。可以认为该技术有相当大的需求。虽然 DNA 芯片还很昂贵,但可以肯定地说它是距现实最近的技术。

另外,以同样的想法,将实验室各种实验用的东西全部集成在一片芯片上的所谓“单片实验室”的研究开发也在进行中。刚才讲的是在芯片上再现人,而现在是实验室。只是简单地将样本放入,就可以随便地进行分析,检查速度也特别快。这种工作已经达到了距现实相

当近的水平。

进展中的纳米技术的产业化

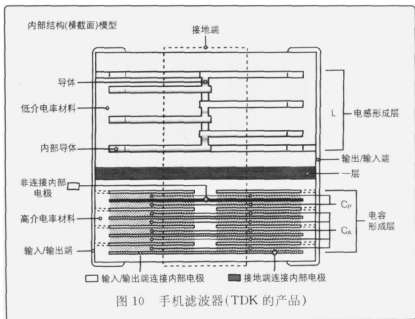
前面根据预想的实现时期,从迄今为止正在进行的研究中,选取了被认为对我们的生活有影响的一部分作了介绍。此外,碳纳米管、富勒烯等纳米材料,高效率的太阳能电池、燃料电池的开发中的纳米技术等影响我们生活的纳米技术的研究例子举不胜举。关于这样的研究和应用事例,请阅读下面的文章。关于这些技术的实现时期,如果稍微多讲一点的话,国会图书馆的微型化预计 20 年后可实现,不过正如刚才叙述过的,存在短时间实现的可能性。说起来在原子尺度上附加信息虽然非常困难,但通过缓和其条件为分子团簇,实现的前景就变得明朗起来了,还有通过蚀刻法也已经开始制作 100 万条的探针。从以上情况可以看出,实现时间缩短的希望愈来愈大。

靶向给药技术 2~3 年后可以达到实用化,不过将新医疗技术用于临床治疗,安全性评价是必须的,大概需要 5~10 年的时间,因此在叙述实用期时必须考虑上述外部因素。网膜传感器的一部分派生物正在实用化,从这一点看,其实用时期估计在 5 年内。

纳米技术将给产业带来何影响

最后让我们考虑一下身边的例子。如果说纳米技术已经进入了我们的生活中,大家有何感想呢? 现在日本国民每两个人就有一个人有手机,实际上它就是纳米技术的代表性产品。众所周知,手机小型化的需要是非常强烈的。其存储器、CPU 等都装在通过硅技术在 100 纳米级加工的本体内。除此之外,其他的部件,如具有仅通过某电波而其他电波无法通过功能的陶瓷滤波器也是纳米技术的典型产物。从陶瓷这一词语很容易联想到焙烧物,不过它是 0.1 mm 即圆珠笔的圆珠大小的四角型部件。将所有的功能都放在其内部然后封装,最后就是毫米以下的尺寸,你可能会感到很惊奇。

这些都是纳米级的控制。已经到了在该行业,如果不进行纳米级的控制就无法生存下去的时候了。



最后让我们考虑一下纳米技术对产业的影响。

15

日本的三菱总研以“贵公司已经在卖利用纳米技术加工的产品了吗?”为题进行了问卷调查。于是,材料和电子行业的企业有一半以上回答“在卖”。因此,读了前面的内容,也许你会觉得纳米技术离我们还很遥远,从问卷调查可以看出实际上有许多企业已经进入了该领域。并且他们对“如果纳米技术的研发顺利进展的话,其产品所属行业整体会受到根本变革吗?”这一问题,有 60% 的人回答“会”。

下面考虑一下纳米技术所带来的产业和市场性如何。对于日本国内市场规模,目前日本三菱总研和日本经济日报新闻社(报社)的共同调查以及日立总研的两个系统的调查正在进行中。根据他们的调查报告,纳米市场的规模 2005 年为 8 兆日元,2010 年会上升到 19 兆~27 兆日元。

纳米技术的市场预测(例)

(亿日圆)

调 查 项 目	2005 年	2010 年
分子电子材料	290	2213
量子器件	282	1380
高密度存储用磁材料	27075	95813
光存储用材料	10313	17063
下一代超级存储器	5051	16309
薄膜制造装置	1875	1875
半导体制造装置	24450	31950
超精密加工装置	2025	2963
纳米级的检查机器	137	368
微机械	5020	7723
富勒烯, 纳米管	143	292
智能材料	1026	1139
高选择性、高性能催化材料	581	680
光催化材料	583	1826
分子设计蛋白质	153	178
生物反应装置	616	1387
遗传基因治疗药	4346	4510
遗传基因诊断	359	1071
医疗用微机械	287	1200
生物传感器	443	1193
合 计	85055	191133

(株式会社三菱综合研究所与日本经济新闻社共同调查)

不过,正如从该结果所看到的,分子电子 2010 年的市场规模为 2000 亿日元,量子器件为 1300 亿日元,相比之下,高密度记录为 9 兆日元,约为量子器件的 100 倍,领域之间的差别非常大。还有光存储也有 1.7 兆日元的市场规模。总之,存储器将是一个非常大的市场,可以希望高密度记录将率先实现市场的显著成长。估计在加工这一点与纳米技术有密切关系的半导体制造装置也会高速成长。实际上,这次的调查结果里并没有包括半导体的市场,不过,由于半导体与纳

米技术相近或者具有比较强的纳米技术的性质,如果包括它的话可以预计其市场将会更大。与 IT 有关的市场整体评价比较高,可以认为这是要求电子、IT 行业尽快走出谷底的结果的反映。

在该项调查结果中,对它和生物学科的关系的评估有点少,这是不知将它列入纳米技术好还是列入生物技术好的问题的反映。即使仅考虑作为纳米技术的重要芯片,2010 年少说也有几兆日元的市场规模。因此,可以肯定该领域将是非常巨大的市场。

(第一章及第五章根据编辑部的口述记录)

纳米技术的先驱者

21 世纪是人类对科学技术的新发展充满希望的世纪。文明史学家曼弗德根据技术发展的阶段将过去 1000 年的历史分为原技术期、旧技术期和新技术期三个阶段。模仿它,可以定位今后 100 年是技术向极限情况前进的超技术期。

纳米技术是象征这种超技术期到来的新技术体系。在外行的眼里,1 nm 的尺度即使再三解释也是很难理解的。假如将 1 日元硬币的直径当成 1 nm,那么 1 米就和地球的直径差不多。如果这样说明的话,听者也许会恍然大悟,原来如此。对纳米技术也可以借用克拉克的著名言论“非常发达的科学和魔法没有什么区别”来概括。

关于这种技术,趣闻不绝于耳。

18 打开莱吉斯的著作《纳米技术的乐园》(大贯昌子译,工作舍出版),首先映入眼帘的是纳米技术概念的提出者、思维非常敏锐的物理学家理查德·费曼在 1959 年 12 月举行的物理学会的晚餐会的情景。他从容不迫地对酒足饭饱的与会员开口讲到如果援用纳米技术,世界上所有书籍的信息都可以收录在一粒沙粒里。其意思是如果用一边各 5 个原子的立方体表示 1 bit 的话,世界上 2400 册的书籍中所包含的全部信息可以收纳在虫脚尖或比沙粒还小的东西内。

著名的费曼悬赏问题也是这时提出的。费曼先生稍稍激动地宣布最初制作出从外部能够控制的 0.4 立方毫米的电气马达的人可以获得 1000 美元的奖金。当时,美国的 TI 公司刚刚发明了集成电路(IC),对小型化技术的关心一下子就高涨起来了。不过就连费曼自己,当然包括大部分与会者都认为不至于立即就能达成该目标。但 11 个月后,电光系统公司的技术人员马克莱兰就完成了它。他是用直径为 0.01 mm 的漆包线绕在直径为 0.008 mm 的芯棒上。不管怎样,他制成了能正常运转的马达。

现在回过头来再想一想,这种马达根本不是使用纳米技术的纳米机器,只相当于3个数量级以上的微机器。说穿了就是使现有马达的部件尽可能地小,然后用组装它们的“削入方式”制作出的东西。严格地说,纳米技术的方法和这种“削入方式”不同,应该说它是通过操作分子和原子制作出极微小的产品并进行组装的一种方法。德瑞克斯勒提出的分子机械的概念确实相当于此,费曼也希望用后者的方法的制作,然而马克莱兰采用的不是这种方法。

不过,说起纳米技术的先驱,不能忘记原日本理化学研究所的主任研究员、东京理科大学教授谷口纪男。谷口纪男教授在1974年的国际生产技术会议上第一次使用了该术语,1988年,我社出版了《纳米技术的基础和应用》。仅凭我国机械工学的丰厚,不管其立脚点怎样在于“削入方式”,都应该对这种洞察未来的先见性给予高度评价。

(工业调查会 志村幸雄)

Material



第二章 尖端材料·原材料 领域的纳米技术

在本章,将对以纳米技术为基础而制成的纳米尺度的尖端材料·原材料及其用途进行说明。1991年日本发现在微型结构物质、电极等众多领域可被利用的碳纳米管,作为基础的微型母材,使其分散成了纳米级的粒子,在此之前还没有高机能的纳米金属。就材料本身而言,人们把目光集中于材料结构中存在的空间、为制备新材料所使用的晶核材料或作为分离膜所利用的离子交换体上。由于纳米尺度之小,对其众多特性的发现成为全球研究者关注的焦点。

新纳米尺度材料的制备

独立行政法人 物质·材料研究机构

岸 辉雄,板东 义雄



人们对碳纳米管、富勒烯这样纳米尺度大小的微细材料,发现了在其块体材料所不能看见的全新特性、技能。因此,作为支撑纳米技术最重要基础技术的新纳米尺度材料的制备技术,其开发得到极大的关注。

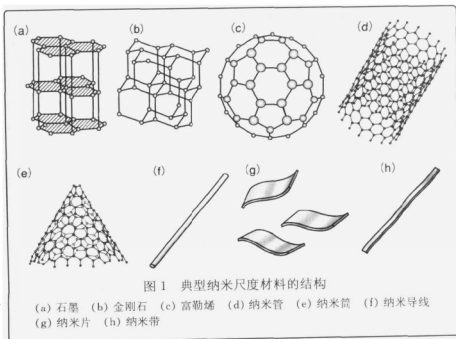
尖端材料、新原材料的开发作为支撑电子学、环境、能源、生物技术等众多领域的科学技术以及产业的基础是十分重要的。尤其是纳米尺度大小的新材料的制备、评价技术或者纳米级的微细加工技术,作为纳米技术的主要研究课题,必须集中力量进行。

人们已经知道当物质的尺寸非常小,小到纳米量级成为超微粒子时,会表现出与原有块体材料性能所完全不同的新的性能。例如:金,使其成为纳米量级的超微粒子并分散在玻璃中,就会呈现淡红色。自古以来人们利用微细的金胶体作为工艺玻璃的着色剂。

近来,许多像富勒烯、碳纳米管这样的纳米尺度的材料被发现,它们呈现出特异的结构和优良的性能。例如:从碳原子变成石墨材料(块体材料),成为导电体;如果变成纳米管,随着纳米管尺寸、结构的不同,就会呈现出金属或半导体的新性能。另外,如果对纳米管的端部施加电场,电子从其端部能够很容易地逸出。还有,纳米管中能够贮存氢。具有这些优异特性的碳纳米管,目前作为电子源的材料应用于平面显示器、贮存氢的单元等方面的研究

进展迅速。

纳米尺度的材料有着各自的形态和结构,这里以碳为例来说明。我们知道块体的碳有石墨(a)、金刚石(b)等,图1表示出它们之间的不同结构。石墨是碳原子呈六棱柱层状排列,而金刚石是碳原子呈四面体牢牢结合排列在一起。因此,金刚石作为物质中最硬的材料是人们珍藏的宝石。另外,从(c)~(h)表示了几种碳的纳米尺度结构。其中石墨的结构是最基本的结构。富勒烯(c)是1985年发现的团簇状新材料(克劳托等人因这一发现,得到了1996年的诺贝尔化学奖)。被称为C₆₀的富勒烯是由60个碳原子组成,其结构类似于一个足球的球状中空结构(直径约为0.7 nm)。碳纳米管(d)是与富勒烯结构非常相似、非球状且沿一个方向延伸的针状结晶,针状结晶由于是中空的,因此称为纳米管。对其中塞满微细针状结晶的称为纳米导线(f)。纳米管和纳米导线直径约为1 nm到数十纳米,长度为几微米大小。纳米筒(e)的形状类似于盛冰淇淋的圆锥筒,其端部细而尖。此外,纳米片(g)、纳米带(h)是厚度在几纳米的微细薄膜状材料。表1中列出



了各种纳米尺度材料的形态。

表 1 各种纳米尺度材料的形态

	形 态		形 态
0 维 (球状)	<ul style="list-style-type: none"> · 团簇 (C_{60} 等的富勒烯) · 超微粒子 	二维 (膜状)	<ul style="list-style-type: none"> · 纳米片 · 纳米带 · 纳米薄膜
一维 (针状)	<ul style="list-style-type: none"> · 纳米管 · 纳米导线 	三维 (块体状)	<ul style="list-style-type: none"> · 纳米陶瓷 · 纳米金属 · 超格子半导体

那么,纳米尺度材料是怎样合成的呢?纳米材料的制备有两种完全不同的方法。一种是“自上而下”法,即块体材料使其粉碎或加工、微细化的方法。平板印刷等半导体的微细加工技术(参照第三章)常采用此方法。另一种是“自下而上”法,即原子、分子运用物理反应或化学反应而得到纳米尺度材料的方法。新纳米尺度材料的制备常采用“自下而上”法。

表 2 中列出了纳米尺度材料的主要合成方法,其中最常用的合成方法如图 2 所示。用电子束、激光束等照射块体材料,使其分解、蒸发,就可得到微小粒子和薄膜,这种方法被称为激光束照射法。此外,各种气体使其在高温下发生化学反应的方法称为化学气相(化学蒸发)法(CVD)。例如:乙炔、苯等的碳化氢,用金属微粒做催化剂,在高温下进行化学反应,便可合成碳纳米管。另外,还有从液体状态析出固体的方法,即胶状液体使其干燥、凝固的合成方法,称为溶胶—凝胶法,纳米陶瓷、纳米玻璃等常用此方法合成。对于纳米尺度材料的合成,其大小、形状如何控制?合成的量的极限是多少?其制备技术的开发更为重要,尤其是被称为自组装的技术。在某种最为适宜的合成条件下,纳米结构的自发形成技术的开发也很重要。

其次,如何对微细纳米尺度的材料进行观测?目前,在各种显微镜中,性能最好的电子显微镜是扫描隧道显微镜,具有可以观测原子一个个分离的分辨率(参照第三章)。图 3 是用电子显微镜观测氮化

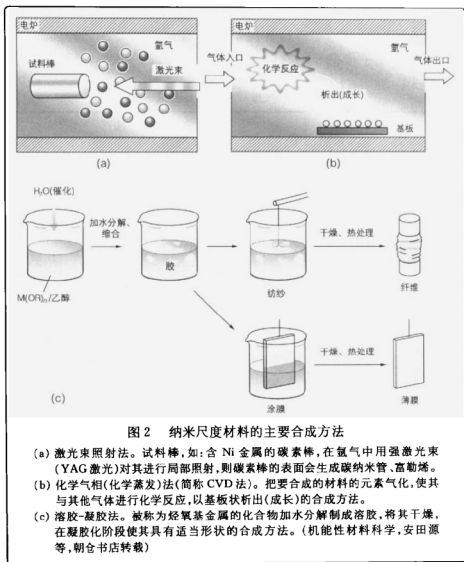
硼的纳米筒的例子,从电子显微镜的图像可以对氮化硼如何排列形成纳米筒进行解析。扫描隧道显微镜还具有观测纳米材料的表面的原子排列以及电子状态等功能,也可用于原子文字的制作(微雕)等纳米级的加工。

表2 纳米尺度材料的主要合成方法

		方 法
物理方式		<ul style="list-style-type: none"> · 激光中照射法 · 气体中蒸发法 · 喷雾法 · 电弧法
化学方式	气相法	<ul style="list-style-type: none"> · 化学气相成长(CVD)法 热 CVD 法,等离子 CVD 法,激光 CVD 法, MOCVD 法 · 有机金属化合物的热分解法 · 金属氯化物的氢中还原法
	液相法	<ul style="list-style-type: none"> · 溶胶—凝胶法 · 加水分解法 · 沉淀法

那么,纳米尺度材料都有哪些特殊的优异性能呢?这些性能又是如何发现的呢?纳米材料不同于块体材料,它具有非常大的表面积,因此原子的移动(扩散)以及溶解等性能增大。例如:金的熔点是 1063℃,大约 7 nm 直径的金粒子的熔点降低到 957℃ 以下。此外,被称作量子尺寸效应的,电子状态是变化的。例如:粒状的半导体硅是不发光的,若变小到纳米尺度大小时,它就会发出蓝色的光。此外,烧制纳米粒子时,其加热温度可以低于烧结温度,所形成的纳米陶瓷、纳米金属的强度等性能能够提高数倍,或表现出被称为超塑性的现象,随着基材的不同,材料可拉伸数倍到数千倍不等。

迄今为止,不仅发现了上述纳米尺度材料优异的新性能,同时也增加了对块体材料性能的了解,并且扩大了作为新材料的应用



范围。对纳米管、富勒烯、纳米粒子、纳米团簇等具有特殊结构、性能的新纳米尺度材料的探索研究尤为必要。另外,从实用化方面,纳米陶瓷、纳米金属、纳米高分子、纳米玻璃等的开发也是当务之急。

表 3 纳米尺度材料的性质和特点的实例

	块体材料	纳米尺度材料
碳(C)	导体, 半金属	<ul style="list-style-type: none"> • 半导体, 金属 • 电子放射, 贮存氢 (碳纳米管)
硅(Si)	半导体, 不发光	发蓝色光 (多孔硅)
二氧化硅 (SiO ₂)	绝缘体, 不发光	发蓝色光 (纳米导线/纳米管)
金(Au)	具有化学稳定性	催化作用(CO 气体的氧化) (直径 5 nm 的超微粒子)
铁(Fe)	磁性材料, 保磁力 470 G	保磁力约提高 5 倍 (2500 G) (直径 20 nm 的纳米粒子)

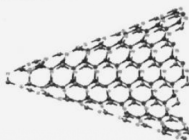
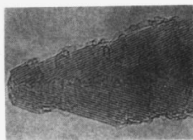


图 3 氮化硼(BN)纳米筒的电子显微镜照片及其结构

碳纳米管

名城大学理工学部, NEC(株)基础研究所

饭岛 澄男



碳纳米管是对富勒烯深入研究的产物,是碳原子所形成的碳素新材料。关于纳米结构,有圆筒状的,有碳原子拉伸状排列的等,具有一般材料所不具有的特征。因此,在电学特性、拉伸强度、复原性、热传导性等方面表现出优异的特性,从基础科学到工业应用的众多领域都引起研究者的关注,研究进展十分迅速。

碳纳米管从发现到现在正好 10 年,为了纪念它,2001 年 10 月 3 日至 5 日在日本筑波市,由江崎玲於奈先生作为组委会委员长组织召开了庆祝碳纳米管发现 10 周年的大型国际会议。会上,富勒烯的发现者、诺贝尔奖获得者斯莫利教授以及碳纳米管的研究者们介绍了各自研究领域的研究现状,作出了今后作为创新产业开发的设想。

足球可由 20 个六边形和 12 个五边形组成(图 1),如果把各边相交的顶点排列一个碳原子,那么碳原子的总数就是 60 个,使其变小到纳米尺度大小就成为 C_{60} 富勒烯分子(图 2(a))。由碳原子组成的六边形连接起来形成六角网结构(蜂巢结构),大片的这种结构就是石墨结晶。一片长方形的六角网卷成圆筒(图 2(b)),将长方形的边进行无缝连接便可得到单层碳纳米管(图 2(c)),把这样大大小小的管套在一起,就形成多层碳纳米管。如果把 C_{60} 分子一分为二,用无缝连接单层碳纳米管插入,便可形成像细长香肠形状的结构,如果这种结构无限长,就可以得到一根碳纳米丝。

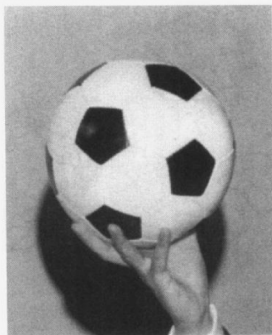
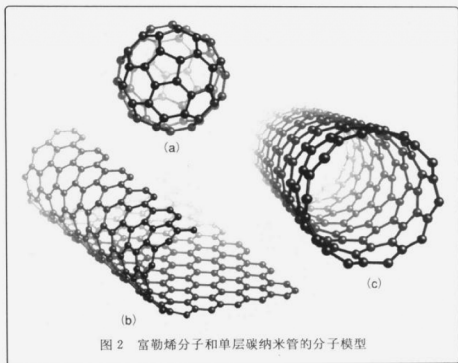


图1 足球

实际制备单层碳纳米管的直径大小是 1 nm 左右,通过电弧法、激光束照射法、化学气相法来合成。在单层碳纳米管的合成中,金属微粒催化剂是不可缺少的,必须将镍、铁等金属与碳同时蒸发。碳纳米管的成长机理已基本得到认识,目前进行的课题是对其成长的控制、合乎目的地制备碳纳米管等方面的开发。根据使用目的的不同,制备时碳纳米管之外的碳素物、金属微粒催化剂都必须去除,这种精确制备法的建立是今后的一个重大研究课题。通常,制备的单层碳纳米管是束状的,由于使用场合的不同,有时需要单根碳纳米管。单根碳纳米管制备时,一般是从束状的碳纳米管中分解得到,目前还没有其他好的方法。

据有关实验报道,碳纳米管的拉伸强度达到 45 GPa,大约是钢的 10 倍。如果可以由轻元素来得到高强度材料的话,将来就有可能作为宇宙飞船等的结构材料。利用碳纳米管的优异机械特性,应用于扫描探针显微镜的探针、分子导线的研究制备做出的显微镜来观测物体,



比用 DNA 原子显微镜的观测,可以得到具有更高的分辨率的鲜明图像。另外,通过碳纳米管扫描探针可以发挥纳米加工技术的威力。由碳纳米管的理论计算,如果改变碳纳米管的直径、拉伸结构,其电子状态就会变化,就可形成半导体或金属,理论的预测已由实验得到验证。这样的探索研究,表明了纳米尺度级的新电子装置的实现成为可能。这正是纳米技术的具有代表性的材料,目前,正积极进行众多领域的应用研究。到目前为止,室温下单电子晶体管、逻辑电路的动作确认等研究成果相继被报道,现在超越半导体技术的纳米级超微细电路设计的梦想正在逐步实现。

下面就最近碳纳米管制备的研究情况进行介绍。图 3 是用电子显微镜拍摄的直径约 1.5 nm 单层碳纳米管的照片,平行的两条黑线相当于纳米管的管壁部分。管的中心部位所能看到的球状物体是由 82 个碳原子组成 C_{60} 富勒烯分子的图像,可以清楚地看到一个球状分子以及其中的黑色部分,通过电子线能量损失谱观测实验证实其黑

色部分相当于一个钪原子。因此, C_{42} 分子中包含一个钪原子的复合型富勒烯分子是钪原子填充在单层碳纳米管中的结构, 这种复合材料完全是由人工合成的。一般来说, 首先分别备好富勒烯分子和碳纳米管, 通过化学处理在纳米管的端部形成开口。之后, 将两者封入真空的石英管中, 在 $400\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热。结果富勒烯蒸发, 富勒烯分子从纳米管端部的开口处进入, 便形成富勒烯和碳纳米管的复合材料。这样复合的纳米管在单独的情况下, 可能具有不同的物性, 目前理论和实验的验证正在进行。

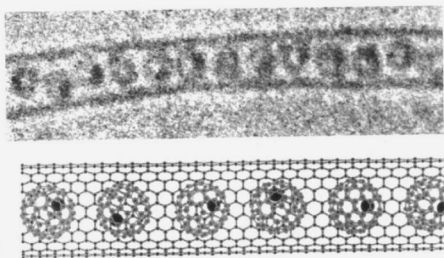


图3 用包含金属原子的富勒烯分子充填碳纳米管的电子显微镜照片

在单层碳纳米管中充填 C_{60} 富勒烯并在适当的温度下加热, 充填的富勒烯分子就会融合, 进而在单层碳纳米管中形成细的纳米管。用这种方法便可将单层碳纳米管变成双层碳纳米管, 双层碳纳米管不久将会在微型机械的轴承结构中得到应用。

在本次筑波市的国际会议上, 韩国的电机制造商对 3×4 英寸全彩色电视机画面进行动画拍摄, 使会议参加者为之震动。该电视画面是由多层碳纳米管的端部电场放射电子而产生, 该多层碳纳米管作为电子源用于平面显示器。碳纳米管的 FED 装置将在 $2\sim 3$ 年内应用

于大型彩色电视机画面。另外,碳纳米管也用作医疗上使用的小型 X 光发生装置的电子源。

另一方面,着眼于碳纳米管具有大的表面积,正广泛进行气体吸附等方面的应用研究。曾有人实验,让碳纳米管吸附多量的氢,装到以氢燃料为动力源的电动汽车上,氢的吸附量不超过 1%,此项研究不太成功。为此我们课题组于 1998 年开发出一种被称为新碳纳米棒的材料,该材料是类似于碳纳米管的石墨材料,以谋求解决气体吸附的问题。碳纳米棒是由长 20 nm 的单层石墨的圆锥集集体制成的(参照图 4)。其制备过程中不需要金属催化剂,大量的二氧化碳在室温下激光照射制成,与一般的单层碳纳米管的制备法相比,具有纯度高、产量大、制备简单的特点。在该碳纳米棒的表面良好地分散着白金催化剂,因此被提倡用于固体高分子型的小型氢燃料电池的电极材料。

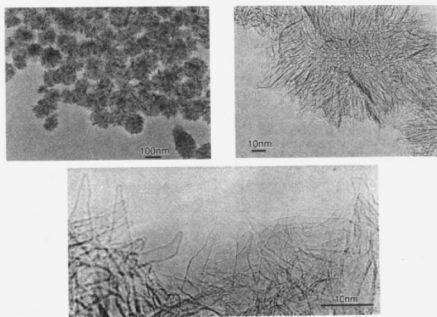


图 4 碳纳米棒的电子显微镜照片

相信用氢、乙醇作为能量电池使用的电脑、移动电话的时代即将到来。

富勒烯

东京都立大学 研究生院

阿知波 洋次



碳原子排列在一起形成0.7~1.0 nm的球状分子称为富勒烯,它是新的碳纳米材料。这种新的纳米尺度的分子——富勒烯球体的内侧包含有数个金属原子,因此连不稳定的原子都维持着稳定状态。另外,在曲面上较长的 π 电子共轭网状的组织中,许多电子、空隙具有接纳的能力,电子、空隙可以起到海绵一样的作用。以前由于没有纳米尺度的分子,因此根据富勒烯的特点断言,今后在纳米技术中富勒烯材料将起到非常重要的作用。

33

我们所说的碳的稳定同素体(由碳本身构成的纯物质),很久以来人们知道的是具有 sp^3 网状组织的三维结构的金刚石以及具有 sp^2 网状组织的平面结构的石墨两种物质。1985年作为第三种稳定同素体结构的富勒烯被发现,在1991年还发现了由石墨片卷成圆筒状结构而形成的碳纳米管。其中,球状结构的富勒烯定义为由12个五边形和六边形形成的多面体结构、基本由碳原子构成的分子。五边形的数量必须是12个,六边形的数量可以自由决定。实际上,没有六边形、而仅有12个五边形构成的富勒烯就是正12面体结构的 C_{20} ,这是最小的富勒烯结构。但是,这么小的富勒烯分子仅仅在理论上存在,到目前为止实验中通过分离、精制、同定等方法制备的最小尺寸的富勒烯分子是 C_{60} ,其分子结构是所谓的足球结构。 C_{60} 分子结构及其展开图如图1所示。如果将 C_{60} 分子的足球结构从中

心切开,添加 10 个链状碳原子,便可得到具有稳定结构的 C_{70} 富勒烯分子,即在展开图上 6 个五边形平均分开,其间像六边形那样插入 10 个链状碳原子。作为稳定的单离富勒烯,除 C_{50} 、 C_{70} 外还有许多高阶富勒烯分子,如: C_{76} 、 C_{78} 等。目前最大尺寸的富勒烯分子是 C_{96} 。尺寸增大的同时其内部的自由空间并非增大。另外,对于高阶富勒烯分子来说,即使尺寸相同,在多数情况下也会产生结构不同的异性体,如:圆形、管形等。

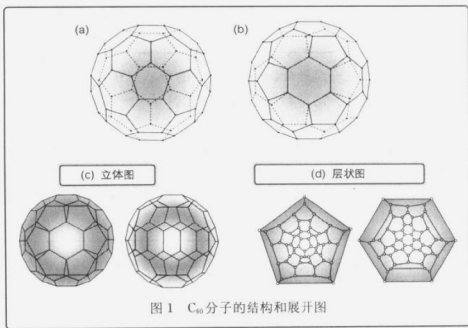


图 1 C_{60} 分子的结构和展开图

富勒烯分子是由石墨在稀有气体(主要使用的是氦气和氩气)中制成碳蒸气,经冷却而生成的碳黑灰中得到的。大量制备碳蒸气的方法主要采用电弧法、脉冲激光照射法。在制备 C_{60} 分子时,无论使用哪一种方法,根据制备的条件一般产量多达 20% 以上。由碳蒸气得到的 60 个碳原子组成正五边形和正六边形的多面体,其形成机理还不知道,在实验中的形成速度只有毫秒级程度,60 个碳原子的组合在如此短的时间内完成是非常令人吃惊的。

图 2 所示的是制备富勒烯所使用的激光装置。利用此装置就可

以把 C_{60} 分子形成的整个过程用高速摄像机拍摄下来,如图 3 所示。在用脉冲激光对石墨照射后,超过 6000 K 的碳蒸气团的亮光就可观测到。从摄像机的图像中可以看到,由激光照射制备的碳蒸气与稀有气体能够结合在一起形成 1 cm 大小的球体。在通入室温氩气、高温火球以 500 微秒的速度、2000 K 以下的条件下,几乎不能生成 C_{60} 。但是,如果氩气预先在 1000 °C 的电炉中加热,火球以数毫秒的速度慢慢冷却,那么 C_{60} 生成的可能性就会增大。根据各种实验, C_{60} 生成的速度估计在 1~3 毫秒。

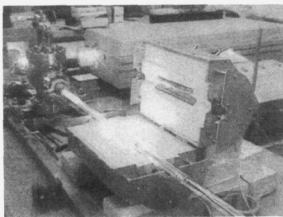
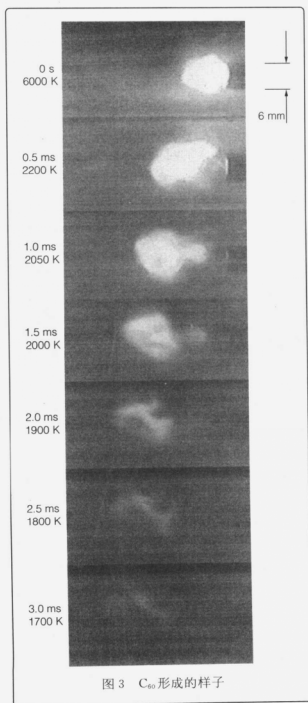


图 2 利用激光制备富勒烯的装置

富勒烯分子笼状结构的内部有着自由的空间,尽管其内部包含有复数个金属原子,但其空间还是很大。实际上,如果制备富勒烯用的石墨预先含有金属氧化物粉末的话,就可以制备、单离包含金属原子的稳定的富勒烯。图 4 所示的是包含 2 个镧原子的 La_2C_{80} 分子结构。由于碳原子的笼状结构使得所包含的镧原子能够很好地与外界隔断,这样即使镧原子是非常容易与氧反应的不稳定原子,也能够稳定的存在。所包含的镧原子在富勒烯分子内部被固定,如果能够准确地确定它的位置,就可以观测到它在富勒烯分子的笼状结构中的自由回转。有复数个电子从内侧的原子向碳笼移动,所包含的镧原子被固定时,在分子内部就会产生大的电荷。所以,如果能够从外部来控制原子的



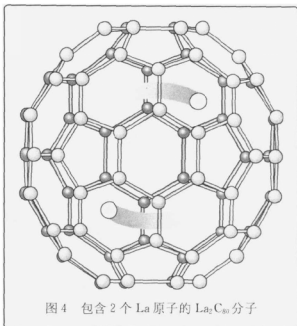
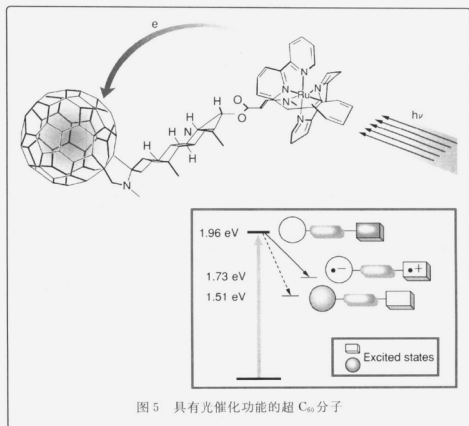
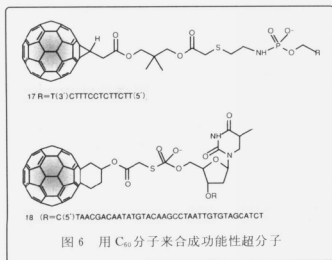


图4 包含2个La原子的 La_2C_{60} 分子

位置,就能够自由地控制纳米尺度分子的性能,目前正期待着实现作为单分子元素的功能。

对富勒烯进行化学修饰,目前已开始用巨大分子化的富勒烯来制备功能性分子。图5所示的是最近合成成功的具有光催化功能的超 C_{60} 分子。通过化学修饰,光的高效吸收部分的设计、由电子能的移动来蓄积能量部分的设计等许多方法正在研制中。这样的设计理念也应用于生物领域,例如:研制 C_{60} 分子具有切断 DNA 生物链的功能。由于 C_{60} 分子的大小非常适宜于螺旋结构生物链间的空隙,目前正期待着具有此种功能性超 C_{60} 分子的合成。图6中示意了其中的一例。这种分子如果经光照射就会具有切断 DNA 鸟嘌呤残基的相关特殊部位的作用,在医疗方面正期待实现作为纳米尺度光手术刀的功能。

图5 具有光催化功能的超 C₆₀ 分子图6 用 C₆₀ 分子来合成功能性超分子

纳米金属

东北大学 金属材料研究所

井上 明久

已经
实用化

短期
(5 年以内)

中期
(5~10 年)

金属母材与含有该金属的纳米粒子组合在一起所形成的金属材料,称为纳米金属。纳米金属不仅具有目前金属所不能达到的高强度、高抗弯曲性和高耐腐蚀性,而且还具有对氢的贮藏性、高活性电极等特异的性能,因此期待着将来纳米金属的广泛应用。

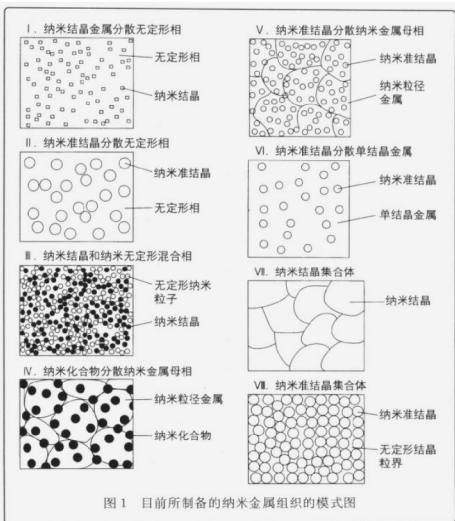
对金属材料的结构、组织控制在 100 nm 以下的纳米尺度,形成比具有一般结构、组织的相同组成、相同系列的合金更能发挥材料特别优异性能的材料,一般把这样的材料总称为纳米金属。

1912 年人们就已经知道,将金属材料的固溶体(不同物质相互均匀地溶合在一起的状态)制成过饱和状态,经过一定时间的硬化、析出(时效析出),便可得到纳米尺度的微细粒径化合物均匀分散在微米尺度大小的母材中的组织。

为此,以前得知的时效析出物未涉及到微细分散的组织合金,不仅是析出物,就连把母材控制到纳米尺度而得到新的合金都很有限,期待其制备方法以及用途得到解明。纳米金属组织的模式图如图 1 所示,其组织分为 8 个类别:纳米结晶金属分散无定形相、纳米准结晶分散无定形相、纳米结晶和纳米无定形混合相、纳米化合物分散纳米金属母相、纳米准结晶分散纳米金属母相、纳米准结晶分散单结晶金属、纳米结晶集合体、纳米准结晶集合体。

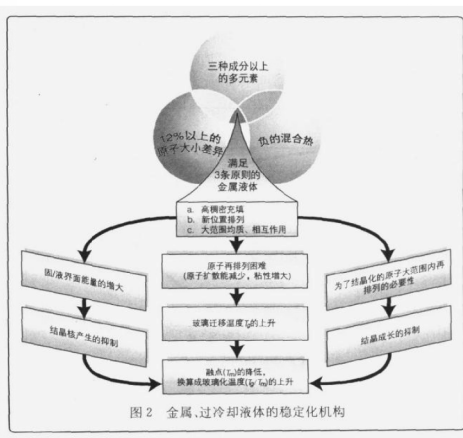
制备纳米金属的方法有:气相凝聚法、固相反应法、液相控制法

等。对于块体材料从制备效率、产量等方面来说,液相控制法更引起人们的关注。液相控制法是改变液相的冷却速度,达到控制合金的凝固组织的方法。



对于液相控制法,利用液体金属过冷却状态所表现出的稳定化现象(过冷却液体保持低温而不析出结晶的现象),使液体金属相的过冷却液体保持在低于熔点80%以下的低温状态下,对从液态析出结晶时晶核的形成频率、成长速度的控制是最重要的。

这种控制可以简单地进行,首先使过冷却液体稳定化,其中溶质浓度的高低关系不大,重要的是对容易引起大过冷的合金系的选择。图2中列举了引起液态金属稳定化现象的条件和机构:(1)是具有三



种成分以上的多元素;(2)各成分元素的原子的直径相差12%以上;(3)元素之间具有通过发热反应而生成化合物的性能(或元素相互之间具有引力)。选择合金成分必须满足这三个条件。其原因是满足这个条件的液态金属的原子比随机充填状态(称为无秩序充填度)的密度要高,对应的结晶相就具有了局部原子的新排列(约0.7 nm以内小范围的原子排列),而在约0.7 nm以外范围的原子相互间吸引,开始处于所谓的“具有相互作用的状态”。这就会使得原子的移动困难,为了产生原子的结晶化就需要原子的再排列,而产生原子的再排列会很

难实现,这样液态金属仍将保持液体状态,因此就很容易引起大过冷。在大过冷区域内晶核生成的频率很高,再利用成长速度慢的结晶化条件以及选择适宜的合金组成,便可得到图 1 所示的各种类型的纳米金属组织。

对熔点以上的金属液体连续冷却而使其处于大过冷状态的方法,以及对玻璃固体加热使其处于大过冷状态的方法中有两个过程,在图 3 中模式化地介绍了这些方法的特点。

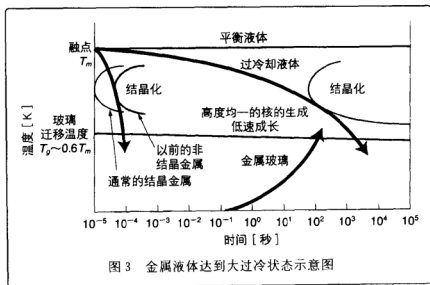


图 3 金属液体达到大过冷状态示意图

关于纳米金属在目前和将来的利用,在表 1 中把具有代表性的纳米金属的合金系、组织、特性以及目前的使用情况和未来使用的展望进行了汇总。在合金系中,作为主成分的 Al、Mg、Ti、Zr、Fe、Co、Ni、Cu、Pd,从特性方面来看,Al 和 Mg 具有高比强度和高比刚性,Mg 具有对氢的贮藏性和电池特性,Ti 具有高比强度和高弯曲性,Zr 具有高强度和高弯曲性,Fe 和 Co 具有软磁性和硬质磁性,Ni 和 Cu 具有高强度和高耐腐蚀性,Pd 具有氢的透过性和高活性电极特性等,这些特性都受到了人们的广泛关注。通常结晶材料所不具备的纳米金属独自的特性,正期待着在众多领域的应用。在高比强度、高耐热强度的 Al 合金机械零件、软磁性 Fe 基合金的扼流线圈以及高强度、

高弯曲性的 Ti 合金眼镜镜架等方面得到了实际的应用(图 4~6)。

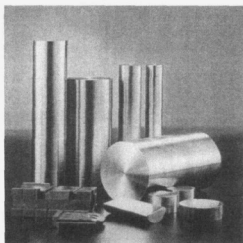


图 4 高比强度、高耐热 Al 合金的外观照片

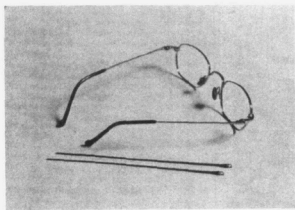


图 5 纳米结晶合金应用于眼镜镜架材料

最后,对纳米金属的研究课题和将来的展望进行说明。表 1 中所
示的应用领域,在“实用中”的栏目中的项目已经商品化,在“开发中”
的栏目中的项目是面向现在商品化而进行的应用研究。除此之外,还

表1 纳米金属的合金系、特性以及应用领域

特 性	实 用 中	开 发 中
<u>I. Zr、Ti、Ni、Cu 系合金</u>		
高强度		生物、医疗材料
高韧性		弹簧材料
高碰撞破坏值		振动控制材料
高弹性延伸	眼镜镜架材料	高速输送机零件材料
高斥力	体育器材材料	碰撞缓冲材料
高疲劳强度		
高耐腐蚀性		
<u>II. Fe、Co 系合金</u>		
软磁性	扼流线圈	其他电磁性材料
高磁束密度	电源用的变压器	变压器
硬质磁性	传感器	电动机零件
	磁性屏蔽	
	永久磁铁等的	
	电磁性材料	
<u>III. Pd、Pt 系合金</u>		
用于产生氯	电极材料	生物、医疗材料
电极特性		装饰材料
高耐腐蚀性		精密机械零件材料
		氢透过膜
<u>IV. Mg、V 系合金</u>		
具有比重小,放电容量大的 电池特性		电池材料氢透过膜
<u>V. Al、Mg 系合金</u>		
高比强度	高速机械零件材料	高速输送机零件材料
高延性	机器人零件材料	携带电子机器零件材料
高比耐热强度	金属模,车椅	
高耐腐蚀性	二轮车,钓具	
高耐磨耗性	工具	
	体育器材材料(棒球击 球棒、高尔夫球棒、网 球球拍等)	

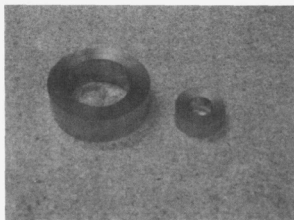


图 6 纳米结晶 Fe 合金应用于扼流线圈材料
($\phi 79$ mm 和 $\phi 38$ mm 2 种)

有某些研究机构也相继发现一些有用的特性,今后期待着面向企业化进行的开发研究。阻碍纳米金属商品化的原因有几个方面,其内容也由各应用项目的不同而存在差异,成本高是目前最大的问题。为了发现迄今为止材料所不能达到的高性能特性,使用特异成分合金进行纳米尺度结构、组织的控制,与以前的材料相比,存在材料成本以及加工制造成本高、生产效率低,并且产量低使得价格无法降低等诸多问题。但是,即使在这样的状态下,在几个领域的应用已经获得了成功。目前重要的是应该把参考这些成功的事例(例如:相比成本更重视其特异功能的少量多品种的事例等),进而提高生产效率、降低成本、扩大市场规模作为奋斗的目标。

纳米陶瓷

东京农工大学 研究生院

神谷 秀博

好陶瓷中心 试验研究所

内藤 牧男



从纳米尺度大小的结晶粒形成纳米多结晶体、纳米级结构控制的无机膜等,随着对陶瓷纳米结构控制技术的开发,在实现以前不具有的超高强度、电磁性的纳米陶瓷制备的同时,手表尺寸大小的便携电视电话等 IT 机器的超小型化也将成为现实。

对于纳米陶瓷,目前正在对金属氧化物、氮化物以及碳化物等无机材料的纳米级结构的设计、控制,以及以前陶瓷所不具有的功能的发现和高等进行有目的的开发。陶瓷材料的微细组织结构如图 1 所示,小结晶粒子介于像城墙那样被称为粒界的薄界面之间,致密、集结多晶体,整体上形成了一个结晶的单结晶。作为多结晶体的纳米结构控制,包含对结晶粒子大小进行纳米化及其厚度在几纳米以下的粒界结构的设计等方面。通常陶瓷结晶粒的大小在 $0.1\ \mu\text{m}$ 到数微米之间,将其纳米化成数纳米大小的结晶体,对结晶粒界的结构、组成进行控制,以期等待着各种功能的发现。另外,在结晶粒内分散纳米尺度大小的粒子所形成的纳米复合材料(复合体)在日本较早得到了开发。另一方面,基板表面纳米级精度模型的成形技术也融入了纳米陶瓷概念的范畴。

关于纳米陶瓷材料的制备,一般是将陶瓷原料的微粒子按图 2 所示的模式来成形,经过烧结等工序制备而成。原料的粉体尽可能致密不存在空隙,均匀地充填成形后在高温下进行烧结。在烧结过程中原料粒子成长、产生合体,所以烧结好的结晶粒子的直径无论如何都比

原料粉体粒子的直径大。因此,要使结晶粒子的大小达到纳米尺度,原料粉体粒子的直径就必须是纳米尺度大小。

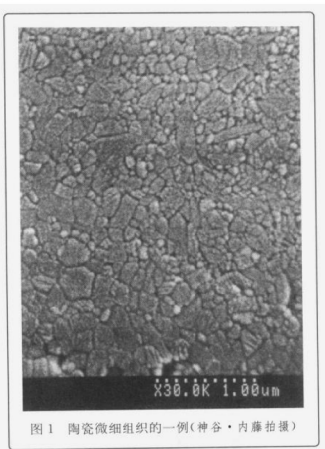


图1 陶瓷微细组织的一例(神谷・内藤拍摄)

作为纳米陶瓷原料的各种材料的纳米尺寸超微粒子,由于化学气相析出法(Chemical Vapor Deposition 法, CVD 法)、溶胶-凝胶法等液相合成法的进步,使得能够比较容易地进行分子集聚、合成。另外,对粗大粒子的粉碎,可采用破碎法来得到纳米尺度大小的粒子。但是,这样的超微粒子,生成时也容易形成许多图3所示的具有不规则空隙的凝集体,用界面活性剂、超声波分散操作等来消除这种现象也比较困难。一般陶瓷材料的成形、烧结操作中都会残留凝集结构,由此而得到不均质的多孔体,尝试着使用后述的各种方法,使得纳米粒子能够均匀、致密地成形。

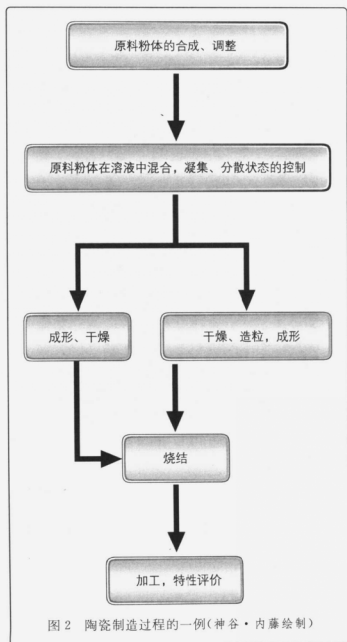


图2 陶瓷制造过程的一例(神谷·内藤绘制)

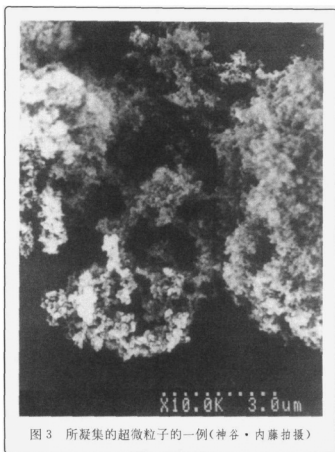
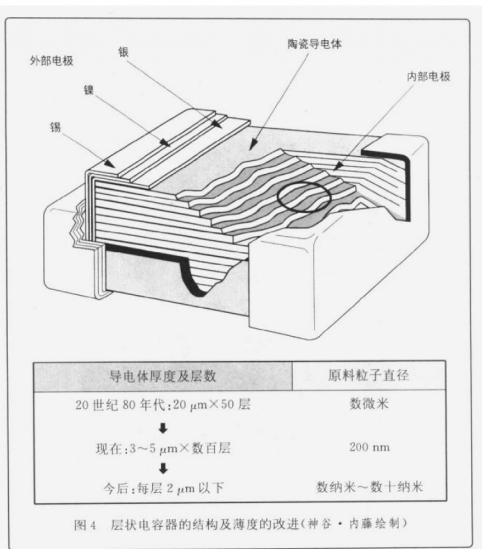


图3 所凝集的超微粒子的一例(神谷・内藤拍摄)

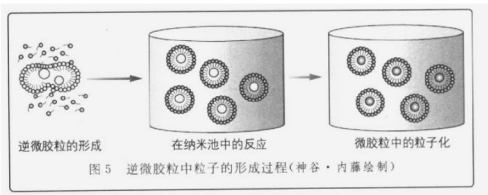
对于纳米陶瓷的功能和利用的期待,按照材质和使用目的而多种多样。 Al_2O_3 、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 ZrO_2 等的氧化物以及碳化硅(SiC)、氮化硅(Si_3N_4)等,在不能够使用金属的高温、腐蚀性的某种状态下,可以把它们用作结构材料。使这些陶瓷材料的结构进行纳米多结晶体化,这样与原来的陶瓷相比就具有了更高的强度和韧性,目前正期待着塑性变形性能等特性的发现,同时也期待着更好的光学性能和电磁性能地发现。

如图4所示,通过结构组织的纳米化,使得便携电话所使用的层状电容器的每一层厚度都得到减薄,零件的小型化促进了电子器件的小型化和轻量化。



最后,由纳米粒子制备纳米陶瓷,其中微粒子排列结构的控制成为最重要的课题。对于纳米粒子排列的控制,采用 $1\ \text{GPa}$ (每 $1\ \text{cm}^2$ 的面积承受 $10\ \text{t}$ 的压力) 以上的超高压强制性地破坏凝集结构、合成时用逆微胶粒法对纳米粒子排列进行控制的方法正在开发中。作为高压成形法,在施加压力的同时采用一般的烧结方法,即使是室温下使用 $1\ \text{GPa}$ 高压的话,各种材质的纳米粒子可以达到 60% 以上的相对密度而成形,能够得到比低温烧结致密的纳米多结晶体。

图 5 表示了合成时控制纳米粒子排列的逆微胶粒法的一个例子。在亲水基内部形成的微胶粒中微粒子进行合成。在此方法中,用排列控制的纳米粒子涂敷制成薄膜来进行具有各种功能的纳米陶瓷的合成。但是,由于胶粒的浓度不能提高,在去除胶粒时就要使用产生再凝聚等这样特殊方法得到的粒子来成形、涂敷,从而制成纳米陶瓷。对于纳米陶瓷的制备还有许多课题需要进行研究。



纳米玻璃

——以纳米光电子玻璃为中心

京都大学 研究生院

平尾 一之



对玻璃材料运用纳米技术而得到的纳米玻璃,作为高强度、轻量化的玻璃基板可以应用于太阳能电池、磁性软盘、光盘,以及汽车、新干线的窗玻璃和再生饮料瓶等方面,在节能、环境、信息等众多领域得到应用。在纳米玻璃领域,正期待着纳米光电子玻璃在光信息领域得到利用。

玻璃是最早的人工合成材料,由于它的透明性、可加工性、溶剂性等优异的特性,自古以来一直为人们做着贡献。图1所示的是玻璃技术发展的历史。当今在情报通信、建筑、输送机材、医疗器械等各种各样制品中所使用的新玻璃(表1)等无机非晶体材料,追求比以前的材料具有更高的强度、更加轻量、更加耐热等特性。而且量子尺寸效应(当半导体结晶的尺寸小到光波波长的数纳米到数十纳米时,电子回转的自由度受到约束,表现出与原来结晶的性能所不同的特性。这种效果称为量子尺寸效应)等的新光电子特性的发现成为技术开发所必要的基础。例如:从均匀融解、凝固的玻璃中析出微结晶,便可实现负膨胀率技术(结晶沿某轴方向上的间距随着温度的上升而缩短的现象,称为负膨胀率。把具有各向异性的纳米粒子进行排列、分布,使其沿某轴方向具有负膨胀率,把能够产生这种现象的技术叫做负膨胀率技术)。但是,如果把微结晶的尺寸、形状控制在纳米尺度级,那么不仅是膨胀率等热物理性能,具有机械性的或者是非线性光学效应等光

学性新功能也有可能发现。纳米技术使得比结晶结构自由度大的无机非晶体材料的性能有更大的提高。到目前为止纳米级的控制技术还未展开,在经济产业省(以前的通产省)公布的 NEDO(材料纳米技术开发进程)中,将开始纳米玻璃项目的开发。

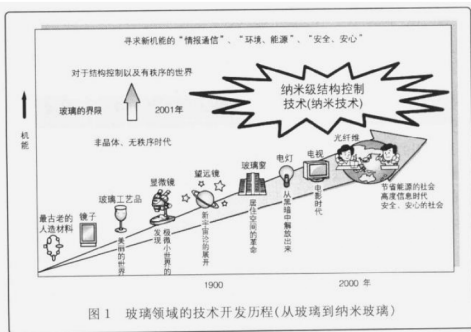


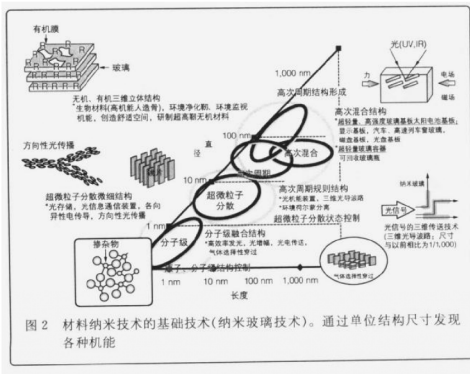
表 1 具有代表性的新玻璃材料

领域	功 能	名 称	用 途
光	透明 聚光 透明 感光 激光发信 透过、反射	人造纤维 折射率分布透镜 光掩模 光彩色玻璃 激光玻璃 光选择吸收反射玻璃	通信 传真机的微型读取 LSI 制作 眼镜,存储器 核聚变 建筑
电气	音波传递 电气绝缘	超音波延迟线 玻璃—陶瓷基板	录像器材 混合 IC
热	热稳定 热相变化	零膨胀玻璃 相变化型存储器	望远镜,耐火窗 光存储器媒介物

(续表)

领域	功能	名称	用途
机械	加工性 高强度	云母结晶化玻璃 结晶化玻璃壁材	电气绝缘材料 建筑外墙
化学	细孔分布	多孔性玻璃	分离膜
生物	生物适合性	磷灰石结晶化玻璃	人工骨,人工齿根

图2中描述了关于该纳米玻璃项目开发内容的各个单元的结构。如果用一句话来说,就是“控制无机非晶体材料的分子间结构,改变其分子以增加新的功能,对改变的分子进行材料表面、材料内部的技术及其应用的开发”。目前正期待着在环境、能源、信息等众多领域作出贡献,在此仅对纳米玻璃中在光信息领域的纳米光电子玻璃(图3)方面的开发情况介绍如下。



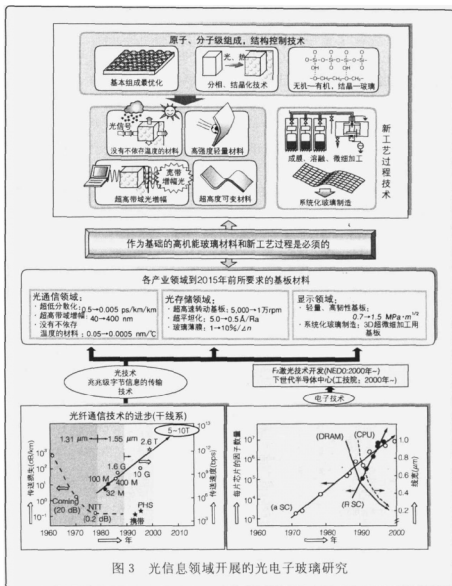
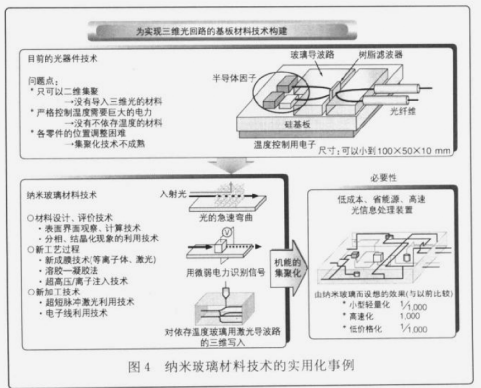


图3 光信息领域开展的光电子玻璃研究

80年代初光通信的传送速度为兆级,到90年代后期达到千兆级。当今IT产业的发展日新月异,信息消费量以当初预测的2倍的幅度增加,15年后商业化需要一根人造纤维的信息传输量应达到10兆兆级。现代技术的延伸,如果进行兆兆级的光纤传输,则消费能量的成

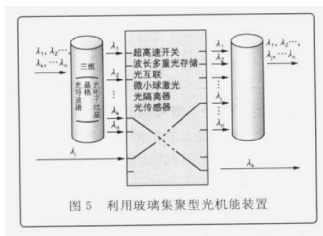
本与信息传输成本相比会急剧上升。这在兆兆级字节的存储量、超高精细画面显示等方面也同样如此。这是因为目前光通信、光存储、画面显示等光信息技术关联的产品所用到的光电子装置及系统,对原有材料的高纯化以及提高质量而进行的制造工艺的改善、革新新材料和新工艺等的研究落后所致。在纳米玻璃开发的项目中,建立了与具有兆兆级传输速度的多媒体对应的光电子材料的研究基础。例如:把为了实现兆兆级信息传输量的超宽带域增幅开关以及与目前同级别能源消费量的合、分波等功能的材料、工艺、装置化技术的开发作为目标。为此,图4所示的搭载光导波路、光开关、光传输、光增幅、波长变



换器、光合分波器、波长分波器、波长选择滤波器等三维光装置的研究开发是必要的。由原子、分子级到数十纳米以上级的纳米结构控制玻璃材料的使用,在利用基于量子尺寸效应的具有电子、磁性、光学、化学等特异功能(纳米功能)的同时,需要强化纳米功能三维装置化的基

础技术。

最后,如图 5 所示,人们梦想着实现由玻璃材料来制作出搭载各种功能的光集成电路。具体来讲,目前正在进行对通过毫微微(10^{-15})秒的激光在玻璃内部插入导波路、分波和合波所必需的耦合器、激光插入过滤器的超高感度玻璃材料、光结晶及光回析格子的纳米尺度超精密激光绘画以及高速评价等方面的研究。



纳米团簇

——呈现多种多样功能的新材料的宝库

冈崎国立共同研究机构 分子科学研究所

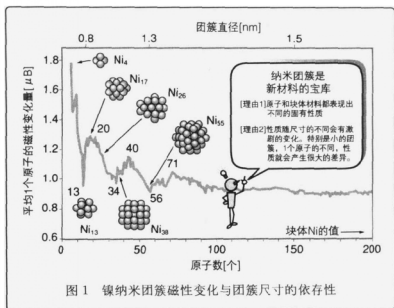
茅 幸二, 佃 达哉



由数个到数百个原子、分子凝聚成的微粒子(纳米团簇)是在块体材料中所不能够见到的拥有独自功能的物质群。对纳米团簇的大小、形状进行控制,便可呈现多种多样的功能,真可以称为新材料的宝库。

如果使数个到数百个原子、分子凝聚在一起,就可以形成纳米尺度的超微粒子,对这样的超微粒子称为纳米团簇。那么纳米团簇与块体材料相比有什么特征呢?由图1所示镍纳米团簇的磁性曲线图,首先注意到的是纳米团簇与块体金属相比具有非常不同的磁性要素。另外,从构成的原子数(纳米团簇的大小)的磁性要素变化的情况看,尺寸小的区域的磁性要素变化很大,随着尺寸变大其磁性要素变化量逐渐变小,最后收敛于块体金属具有的值。一般来说,纳米团簇与块体材料、原子相比具有完全不同的物理和化学性能,并且其性能随着尺寸变化具有显著变化的特点。目前,纳米团簇作为具有新功能的材料在各个领域受到广泛关注的最大理由也正是这一点。即纳米团簇是由控制其大小,便有可能发现其新功能的物质群。

那么,纳米团簇怎样制备呢?大体分为两种方法,即对块体粉碎变小的方法(自上而下法)以及把原子凝聚变大的方法(自下而上法)。实际上,由于对团簇尺寸的控制很容易,所以大多采用自下而上法,具体如图2所示的那样,金属原子在气体状态下凝集法以及在溶液中由化学方法生成的金属原子凝集的湿式法。但是,如果凝集过程中这些

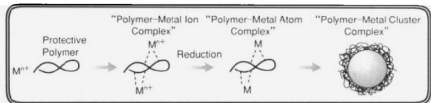


纳米团簇被触动,那么最终只会得到块体金属,用各种各样的有机分子覆盖在团簇的表面就成为使这些团簇不凝集的好方法。最终“在各种各样有机分子共存的状态下使金属原子凝集”成为纳米团簇合成的基本战略。最近报道了利用称为繁枝体的球状高分子的内部空间作为纳米尺度反应容器,来进行金属纳米团簇合成的方法,这种作为对纳米团簇精密尺寸控制的可能的的方法得到了关注。药品试制中的浓度、种类、还原方法等涉及到多方面的最适宜的试验条件,使得不仅是尺寸,就连组成、形状也能够得到控制。用透过型电子显微镜观测团簇形态的例子如图 3 所示。

这样制备的纳米团簇从实用化方面发挥出特殊功能,实用化的例子如图 4 所示。例如:金纳米团簇,在可视域内具有特殊的吸收带(胞质基因吸收),是红色的。利用这一特点,可用于玻璃工艺品、彩色玻璃的着色剂。金纳米团簇粘合剂,在大气中加热便可形成薄膜,所以可作为涂层、配线材料使用。纳米团簇被广泛用于单电子装置、催化剂、磁性材料、发光元件等,提供能源、环境、信息、粮食、医疗等领域问题解决的线索(图 5)。

湿式法

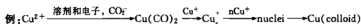
- ① 金属盐的还原 例: $\text{RhCl}_3 + 3/2\text{R}_1\text{R}_2\text{CHOH} \longrightarrow \text{Rh}(0) + 3/2\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{O} + 3\text{HCl}$



- ② 热分解(有机金属化合物)



- ③ 热分解、放射性分解



- ④ 电化学还原

- ⑤ 超声波、微波照射

气体中凝聚法

- ① 金属蒸气 and 有机分子的浓缩

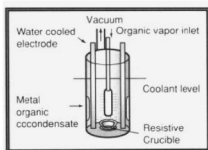
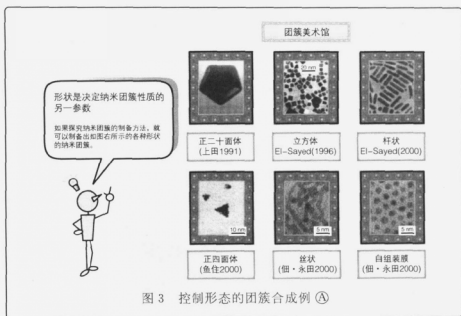


图2 “自下而上”的团簇合成法

纳米团簇,毫无疑问将会成为下个世纪支撑科学技术的基础物质。但是,为了最大限度地发挥出纳米团簇的潜在能力,今后需要致力于研究和解决许多纳米团簇有关的问题。例如:由图1可见具备原子级尺度纳米团簇的合成技术是很重要的。另外,人类在不久的将来为了能够对具有特殊功能的纳米团簇进行设计,对纳米团簇的性能与尺寸依存性的原理阐明是一项重要的课题。为了把作为构成要素的纳米团簇这种物质,按照人们所需要的方式排列成为具有某种功能的材料,利用自组装等现象的排列技术的开发也是一项重要的课题。把纳米团簇切开,其切口处会有怎样惊人的潜在科学,也是一项令人感兴趣的课题。



59(1979).

图 3 (1) R. Ueda, Progress in Material Science, 35,18(1991).

(2) S. Link, C. Burda, B. Nikoobakht, and M. A. El-Sayed, "Laser-Induced Shape Changes of Colloidal Gold Nanorods using Femtosecond and Nanosecond Laser Pulses" J. Phys. Chem. B104,6152(2000).

(3) T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, M. A. El-Sayed, "Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Platinum Nanoparticles" Science, 272,1924(1996).

(4) Y. Uozumi, 私信

(5) T. Tsukuda, T. Sasaki, N. Kimura, and T. Nagata, "Growth mechanism of metal clusters in ligand exchange processes" Trans. MRS-J. 25, 929(2000)

图 4 (1) 真空冶金株式会社,「パーフェクトゴールド&パーフェクトシルバー」カタログより抜粋

(2) 下記ホームページより抜粋

<http://photochem.estm.kyushu-u.ac.jp/niidome/>

<http://www.ishops.co.jp/>

<http://pyxis.jeol.co.jp/>

<http://www.pigeon.co.jp/>

图 5 (1) R. M. Crooks, B. I. lemon III, L. Sun, L. K. Yeung, M. Zhao, "Dendrimer-Encapsulated Metals and Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Application" Topics in Current Chemistry. 212, 81 (2001).

(2) T. Sato, H. Ahmed, D. Brown and B. F. G. Johnson, J. Appl. Phys. 82,696(1997).

(3) C. T. Black, C. B. Murray, R. L. Sandstrom, and S. Sun, "Spin-Dependent Tunneling in Self-Assembled Cobalt-Nanocrystal Superlattices" Science, 290,1131(2001).



全息功能材料

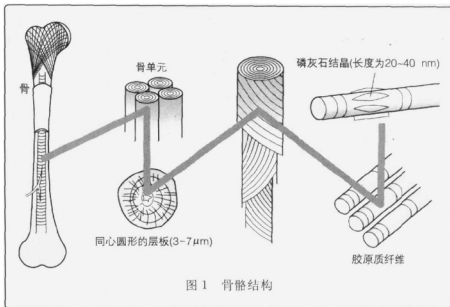
——由层状结构产生的超高功能材料

东北大学 多元物质科学研究所

佐藤 次雄

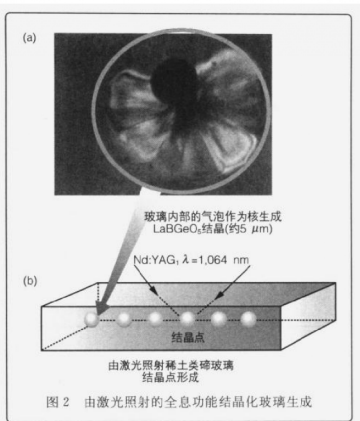
全息功能材料是按微小级、中间级、巨大级的顺序,阶层状地堆积起来的原子或者分子尺度的结构单位构成的组织体。各阶层所具有的功能相互联系,阶层结构材料是具有特殊的光学、电磁、化学、力学等综合性能的超高功能性未来型材料。

进一步发现材料的性能并对其进行开发、应用,这就要求材料的形态以及微细结构达到最优化。生物的骨骼、肌肉是由各自的胶原质分子→胶原质/磷灰石的复合微纤丝→纤丝→纤维→骨→骨骼(图1),蛋白质分子→细胞、酶、筋原纤维、神经纤维→肌肉,通过作为指令塔的DNA自组装化、阶层状地形成组织而构成,并发挥支撑、反射、运动等高度复合功能的全息功能材料。“全”指的是按微小级、中间级、巨大级的顺序,阶层状地堆积起来的原子或者分子尺度的结构单位而构



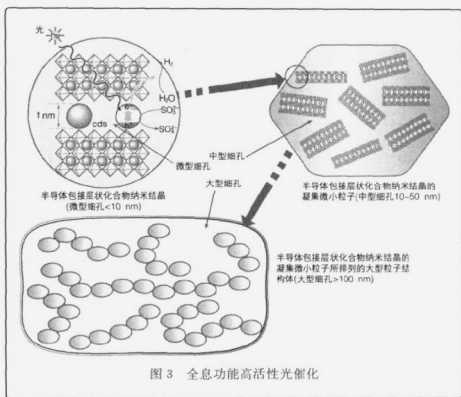
导电结晶。当用激光照射进行局部加热时,就会形成具有控制光性能结晶的形态和排列的全息功能材料(图 2(b)),它具有阻止某特定波长的光通过的光电子结晶功能,能够使信号光在传送过程中变弱,而复数激光又再次变强(宽带波长多重增幅)。目前正期待发现能够任意改变特定波长的激光反射(可变形光栅)等光功能。

如果利用在无机层状化合物的结晶空间插入离子、分子的插入反应,离子、分子等的插入、脱离,可制成在晶核层状化合物的二维纳米空间中包含小带差半导体纳米粒子的可视光反应型光催化剂(与目前主要利用的太阳光中紫外线的二氧化钛光催化剂不同,利用太阳光、灯光的可视光能够得到进行光化学反应的光催化剂)。这样的纳米复合体,在纳米粒子与晶核之间电子高速移动,电子与孔的再结合受到抑制,因此可以得到优良的光催化活性。这样的纳米复合体如图 3 所示进行层状组织化,便可构造具有微型、中型、大型细孔的全息功能材料,利用大型细孔优异的流体透过性、微型和中型细孔优异的分子吸附性以及纳米复合化具有的优异光催化活性,期待制备出高性能环境净化材料、光—化学能量变换材料。



由血管、肌肉组织、神经链的一维网络状组织来构造生物组织,具有全息功能结构的高亮度发光材料的概念图如图 4 所示。对于发光材料,吸收激发能量产生荧光的活性剂是必须的。为了增大荧光的强度,就必须增加付活剂的浓度,但是如果活性剂的浓度达到某值以上,那么由于付活剂之间的相互作用(激发能量的移动)就会使荧光强度减弱(浓度消光),所以活性剂的浓度不能太高。但是,如果使含有活性剂的层与不含活性剂的层以原子级大小堆积形成层状结构,活性剂以一维或二维进行低维布置,那么就可以避免浓度消光,而且高亮度发光特性也可以得到实际验证。利用这一特点,期待制备出平画面显示用的高亮度发光材料、取代水银灯有益于环境的水银—荧光体材料等的新材料。

进一步期待制备出具有优异的分子认识特性、分离特性、催化活性的纳米导线结构以及中型细孔的氧化物纳米全息功能材料,这些材



料的构造是基于无机/有机两成分相互的分子认识作用的自组装反应来进行的。细孔直径、化学组成、粒子大小等的控制以及具有量子尺寸效应、高催化活性等的薄膜全息功能材料,正在利用液相析出法来进行制备(图 5)。这样,全息功能材料,对其层状结构所表现出优异的光、电气、物理、化学特性继续进行实际验证,期待情报处理功能(存储、计算功能)、运动功能、化学功能、传感功能等的进一步发现。目前正期待在医疗、药品、宇宙、汽车、建筑、能源、电子、光电子、大分子催化、薄膜分离、传感、电池用的电解质、光学分割、骨移植用材、微加工等众多领域的应用开发。

参考文献

- 1) 小久保正,セテミツクス,30,223(1995)
- 2) G. A. Ozin, Chem. Commun., 419(2000)

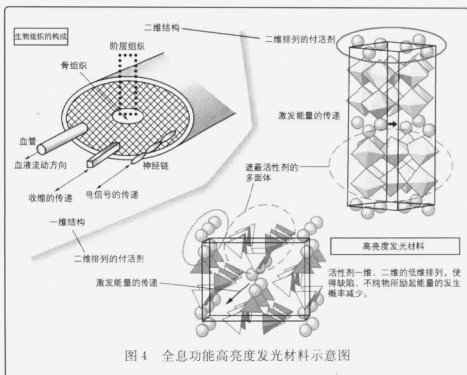
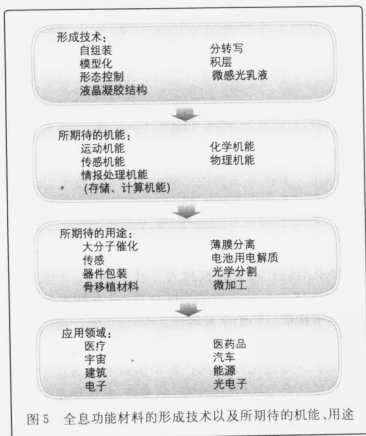


图4 全息功能高亮度发光材料示意图



沸石

——纳米空间内寄予厚望的晶核材料

东京大学 研究生院

大久保 达也

已经
实用化



中期
(3~10年)



沸石是结晶结构中具有分子尺度空间的硅酸铝的总称,类似这种材料的骨架结构超过 130 种,目前作为催化剂、吸附剂、离子交换剂等正广泛得到应用。发挥其独特的结构特点,通过分子、离子集聚作为晶核使用正在成为人们关注的焦点。

1. 沸石的结构

具有许多孔洞的松散材料被称为多孔质材料。一提到纳米材料人们就会想到实体大小只有数纳米的材料,具有纳米级的孔洞、细孔的多孔质材料也是重要的纳米材料。

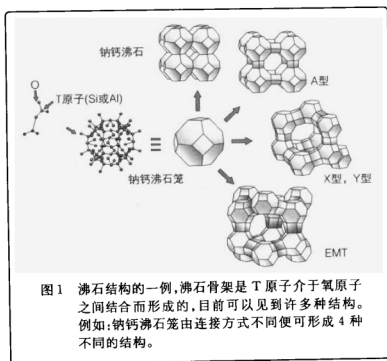
国际标准及应用化学联合会(IUPAC)对细孔的分类如表 1 所示,其中与纳米技术有关的是微型细孔和中型细孔。微型细孔材料有硅石类的沸石以及炭素类材料(活性炭、纳米管、富勒烯类等)。

图 1 所示是沸石结构的例子。T 原子(Si、Al 等)具有四根连接键,介于氧原子之间而相互连接,从而形成沸石骨架,如图 2 所示。由于沸石是结晶,所以具有相同形状和大小的空间,这是沸石所具有的特征。如果 T 原子全部是四价 Si 原子,则骨架呈中性,如果用三价 Al 来替换 Si,则骨架带负电荷。为了中和这些负电荷,Na⁺ 等阳离子的使用可使骨架稳定地保持中性。与含有阳离子的溶液接触,就有可能进行离子的交换,交换的位置称为离子交换场。在 T 原子的离子交换场, Si、Al 以外的各种金属原子均可进行离子交换。由于 T-O-T 的角

度存在自由度,因此迄今为止报道的天然和合成的沸石骨架结构超过 130 种,最新的报道来源于 International Zeolite Association 的主页 <http://www.iza-structure.org/databases/>。沸石的细孔结构具有一维、二维、三维的结构,形状有管状、笼状等,尺寸均属于微型细孔类。

表 1 IUPAC 对细孔的分类

孔的类型	细孔尺寸	孔的类型	细孔尺寸	孔的类型	细孔尺寸
微型细孔	<2 nm	中型细孔	2~50 nm	大型细孔	>50 nm



另一方面,90 年代初研制出具有规则排列的中型细孔类的中型多孔硅石。为了使自组装的两亲性和性有机分子(像香皂分子那样同时具有亲水性和排水性的分子)的集合体合成为某种“构型”(严格来讲,由于构型和结构体并不完全相同,所以被称为结构固定剂),由于对合成条件的控制,目前合成出许多种不同的结构,具有代表性的中型多孔硅石结构,如图 3 所示。虽然细孔是规则排列的,但不同沸石细孔的壁处于非晶体状态。

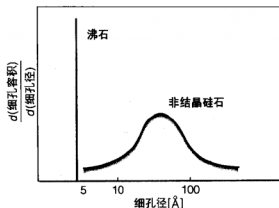


图2 沸石细孔分布的特征。即使同种硅石的材料，非结晶硅石的细孔径分布广。另外，由于沸石是结晶，因此具有相同大小和形状 of 细孔空间。

2d六方结构



层状结构



立方结构



立方结构



3d六方结构



立方结构



图3 具有代表性的中型多孔硅石结构。所形成的硅石结构由于“构型”自组装有机分子集体形态的不同而存在差异。(小野嘉夫、八嶋建明编，黑田一幸著；沸石的科学与工学，P17 图 1.9)

2. 沸石的合成

水热合成法是在高温高压水的存在下进行材料合成的统称。沸石就是用这种方法合成的。沸石合成时所使用的原料通常有硅石、铝、矿化剂(碱、氟化物)以及水。Si、Al 是构成沸石骨架的成分,矿化剂起着使这些金属成分在水中溶解的作用。另外,矿化剂中所含有的阳离子可以中和骨架所带的负电荷。Si/Al 的高硅沸石合成时,需要加入作为结构固定剂的较大的有机化合物。

原料进行混合,调制反应性高的非晶体水凝胶,在规定的温度(达到 250 ℃)下加热便可形成沸石。一般得到的沸石几乎是准稳定相的。沸石的合成不仅受到温度、原料组成的影响,还受到起初的原料种类、混合方法、pH 值、搅拌法、反应容器等各种因素的影响。为此,与沸石形成有关的许多问题还未得到解决。

为了得到合乎目的的结构、特性的沸石,适宜的合成条件的选择是不可或缺的。由于合成后的离子交换,便能够控制更为细致的结构和特性。

为了利用沸石的催化剂、吸附剂、离子交换剂的功能,沸石就必须是微粒子的形态。为此,对于沸石的合成,以微粒子为对象开展了这方面的研究,但是在以新应用为目标的场合,到此为止还未进行研究。大的单结晶和结构控制的薄膜、纳米结晶以及其分散系等成为必要,然而这样的编组搭配才刚刚开始。

3. 沸石的利用

Y 型沸石在重油催化裂解中用作催化剂。Ca-A 型沸石可以对直链烷烃和岔状烷烃的大小和形状进行识别、分离,即作为分子筛吸附剂而得到广泛利用。在合成洗涤剂中,水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与 Na^{+} 进行离子交换,作为高效的界面活性剂可以填加 Na-A 型沸石。这些利用如图 4 所示。发挥沸石结构的特点,在工业、民用方面可以得到广泛的利用。

另一方面,沸石如表 2 所示具有收纳多种层状材料的“场”,因此作为组装纳米零件晶核材料的利用受到人们的关注。

在 A 型沸石细孔中的钾团簇形成,能够观察到强磁性。由于不含有磁性元素,所以能够观察到磁性是非常稀少的例子。沸石具有同样大小的空间,这可能也是均一尺寸团簇形成的原因吧。另外,沸石从

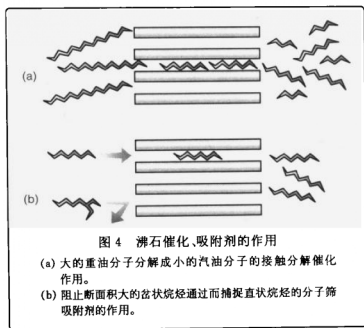


表 2 沸石作为晶核使用状态下的基材

沸石内的位置	基 材	沸石内的位置	基 材
细孔空间 骨架的 T 场	原子、分子、团簇 金属原子	离子交换场	离子(阳离子)

可见光到紫外线光范围内由于是透明的,所以能够在光学上得到利用。把偶氮苯置于类似沸石材料的 AlPO_4-5 中,由于分子排列及其稳定性的变化,使光激发状态稳定化,启发人们把它作为光开关来使用。将色素分子(吡啶 2)高密度地置于 AlPO_4-5 中,可以观测到来自单结晶的激光发振,如图 5 所示。即使把色素分子置于中型多孔硅石的配向膜中,也有激光发振的报告。这些都将作为将来构成光 LSI 基本零件的基础。稀土类离子作为发光中心而被广泛使用,但如果没有保持活性化状态的措施,那么有效的发光就很困难。 Ce^{3+} 的离子交换 X 型沸石具有较高的量子收率。在 Nd^{3+} 离子交换纳米沸石中使有机分子配位,即使在溶液中处于分散状态,也能够实现很强的发光。人们正

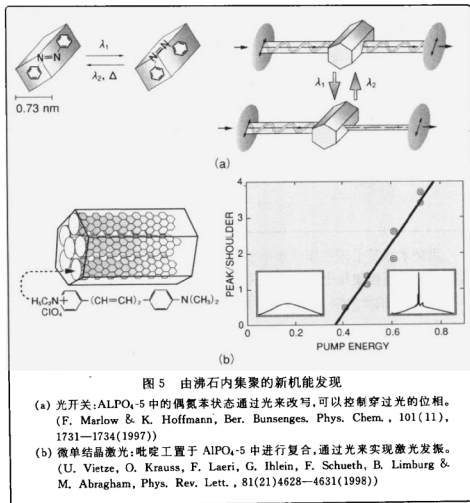


图5 由沸石内集聚的新机能发现

- (a) 光开关: $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 中的偶氮苯状态通过光来改写, 可以控制穿过光的位相。
(F. Marlow & K. Hoffmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 101(11), 1731—1734(1997))
- (b) 微单结晶激光: 吡啶工置于 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 中进行复合, 通过光来实现激光发振。
(U. Vietze, O. Krauss, F. Laeri, G. Ihlein, F. Schueth, B. Limburg & M. Abragham, Phys. Rev. Lett., 81(21)4628—4631(1998))

在期待着作为荧光流体的利用。

细孔不仅可以作为晶核来利用, 作为空间本身的利用正在被人们所期待。另外, 薄膜化使得对分子大小、形状识别的分离膜、传感器的研制也正被人们所期待。LSI 的集成化以及铜配线的导入, 迫切需要层间绝缘膜具有低的导电率。具有大空隙的材料被认为有着广阔的利用前景, 目前正在对中型多孔硅石的利用进行研究。

沸石作为最初的多孔质材料, 人们正在关注和期待成为制作纳米装置的基础。

纳米粒子

——用超微粒子包覆微粒子来构建新功能

东京理科大学 综合研究所
小石 真纯

已经
实用化

短期
(5年以内)



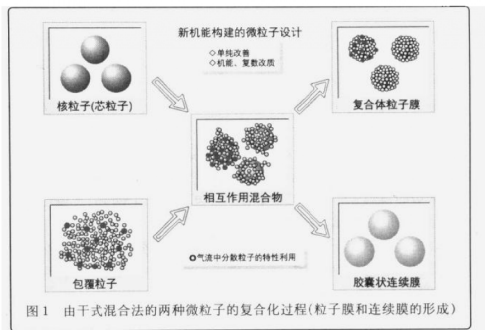
用纳米级粒子来包覆微米级的微细粒子,赋予作为“粉”的新功能,这样的新功能构建粒子成为人们关注的焦点。由这项技术,可以得到体积小、不堆积的粉末以及实现简单地分散颜料粒子的简易分散系统等。

固体用什么样的方法来粉碎、细化以及某粒子尺寸大小的不同,其材料的性能就会有很大的变化。粒子的尺寸大小用“临界粒子径”来定义。临界粒子径有数十微米大小,相当于所定义“粉”的大小的上限。粒和粉,粒的性能对应于粒子的体积,粉的性能对应于粒子的表面积,由此来决定它们各自的特征。1微米(μm)是1万分之1厘米。

如图1所示,假设A具有核粒子的性能,B具有包覆粒子涂膜的性能,如果将这些粒子(粒子的集合体被称为粉体)简单地进行干式混合,便可得到相互混合的混合物。如图中所示的包覆粒子形成数个或数十个团,附着、凝集、固定于核粒子的表面,表面的粒子不稀疏,是处于随机状态的涂膜。随机状态的混合粒子,发挥着A、B两方的性能。

如果将这个混合粒子进行合理的分散、混合,包覆粒子遍布整个核粒子的表面,能够形成规则的涂膜。在混合时,如果B粒子被溶解而失去其粒子的形状,就成为胶囊状连续膜,如果没有溶解则形成复合粒子膜。

对于胶囊状连续膜,从整个形成过程中所产生的现象来看,能够表现出某些新性能。例如:(1)胶囊状药物容易口服,并且能够逐渐表



现出药物的功效;(2)表面改质处理后的颜料粒子濡湿性好、易于分散,因此能够连续流动。

对于复合粒子膜,由 A 和 B 复合构建新的性能,可作为新材料来利用。例如:(1)化妆品中遮挡紫外线的微粒子;(2)数码相片用的显像剂色粉;(3)高速液体成分分离用的充填剂等。

那么,对两种以上的粉体进行干式混合,所得到的混合粉体具有怎样的新性能或特性呢?

粉体是我们身边一些熟知的材料,如:食品、颜料、水泥等,在许多领域被广泛使用。从粉体工学来看,密度、比表面积、安息角、吸附/凝聚性、飞散性、压缩性、分散性、沉降容积、电气特性、机械特性、光学特性等的性能,很大程度上决定粉体表面的特性。

近来,已开发出稀疏膜、连续膜、连续粒子膜等涂膜的干式混合或干式粉碎的控制装置,可以控制其性能以及自组装过程。

另外,这种方法对花粉或孢子的表面结构、昆虫的复眼结构、贝壳的集聚结构等作为构建用标准模型来借鉴,正在进行研究。

使用粉体的粒子有:电子照相用的显像剂色粉、电池用的石墨粒

子、球状化水泥、球形化金属微粒子、超微粒子颜料着色高分子微粒子、食品原料粒子、动物胶囊状饲料、分析用的充填剂、电子材料(导电性微粒子)、化妆品用的复合粒子、牙科材料用的复合粒子、人工骨用的复合粒子、抗菌性微粒子,以及医药品制剂加工过程、颗粒食品加工过程等。微粒子构建或构建过程领域的应用以及实际使用、开发在研究过程中。

构建新性能的微粒子,有干式类的自组装机构与湿式类的自组装单分子膜两种方式,后者为分子级的组装,前者为纳米级的组装。这个纳米级的自组装将是今后材料工学(包含粉体工学)的关键技术之一,人们正期待微细级自组装的有效利用。

如图2所示,粒子设计(材料—形态)——界面现象——粉体工学的三角形表示的微细复合技术,提供了构建新性能微粒子(自组装微粒子)的制备方法。

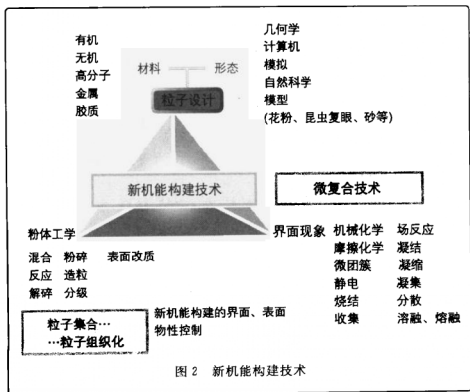


图2 新机能构建技术

粉体工学的具体单元操作(混合、反应、解碎、粉碎、制粒、分级、表面改质)中,主要的操作是“混合”,可用身边简单的装置、器具随时进行混合操作的尝试。

在建筑、土木上,常常将水泥、碎石、砂子混合并加入水搅拌,混合条件与水加入的量对形成的混凝土的基本物性、机械强度等影响很大。

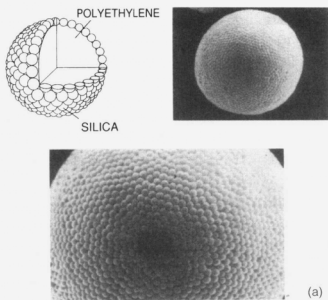
此外,食品中的面条、荞麦面条等加水搅拌制作时,水的加入方法是很重要的。如此来关注我们身边的众多事物,就能够帮助我们对构建新性能的认识。

构建新性能微粒子如果按图 1 所示的顺序来进行的话,那么临界粒子径的有效利用是很重要的。设定第 1 临界粒子径(上限为数十微米)和第 2 临界粒子径(上限为 1 μm),复合或胶囊状粒子的构成伴随着粉体粒子的微细化。如图 3 所示,在尼龙 12 球粒子表面用二氧化钛(0.3 μm)单层包覆以及在聚乙烯球粒子表面用二氧化硅(0.4 μm)单层包覆的例子等都是对纳米/微米进行的研究。当然,对纳米/微米胶囊状粒子也进行同样的研究。

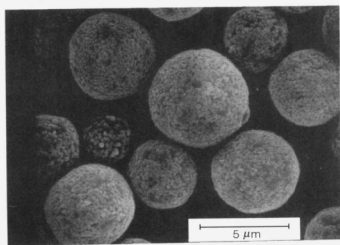
在构建新性能的技术中,表面改质技术、复合化技术、胶囊化技术以及自组装技术/界面控制技术起着主要的作用,近来的溶胶-凝胶技术、胶质技术、蒸发技术、电镀技术、研磨技术、结晶(团簇)形成技术等也有必要去了解。另外,对于性能机构或自组装,由于可以有效地利用气相法、固相法、液相法,因此许多技法的学习和掌握是必要的。

干式混合这样的单纯操作可以设定许多有效的条件,由图 4 所示装置的例子便可得到了解,回转扇翼高速回转时,可以对事前被混合的试验材料边滞留边处理,这是需要注意之处。构建新性能微粒子的制备由图 3 便可以容易地得到理解。

现在来考虑一下干式混合法的研究课题。首先,药物结晶与淀粉或乳糖单纯混合制成药剂。在这个试验中,淀粉粒子或乳糖粒子的表面被微粒子化的药物结晶均匀地附着、包覆,即使使用不同种类的药物结晶也能够同样形成复合化微粒子。



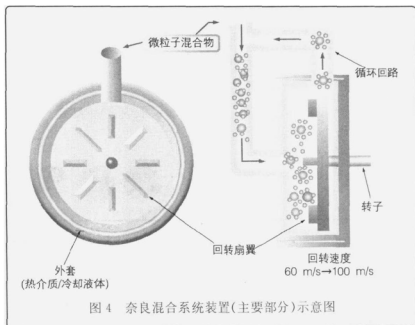
(a)



(b)

图3 复合粒子形成的具体例子

- (a) 聚乙烯微粒子表面用二氧化硅超微粒子单层包覆所形成的复合粒子
- (b) 尼龙12微粒子表面用二氧化钛超微粒子单层包覆所形成的复合粒子



如果被调制的复合化微粒子过了其保存时间,在淀粉粒子或乳糖粒子表面被固化的药物超微粒子再结晶,其亚微米微粒子的平均粒径比一般单独药物粉碎所得到的结晶粒子径更加小。为此,在具有曲率微米径的核粒子表面被固化的药物结晶粒子,当然是微粒子化。

对于一般的粉碎法,在气体中分散的由粒子间碰撞而形成微粒子化,容易进行对活性状态粉碎药物结晶粒子间的附着、再凝聚,这是因为机械化学反应的迅速进行所致。对于这一点来说,在核粒子表面通过预先混合而被固定的药物结晶粒子的粉碎,粉碎后在淀粉粒子或乳糖粒子表面具有固定或分散固定的优点,因此就会很少再凝聚。

构建新性能微粒子的搭配组合,在有机、无机、金属、塑料、木材、植物粒子等许多方面均存在。

纳米高分子

——通过分子集合体的合成来制备新材料

东京工业大学 研究生院

平尾 明

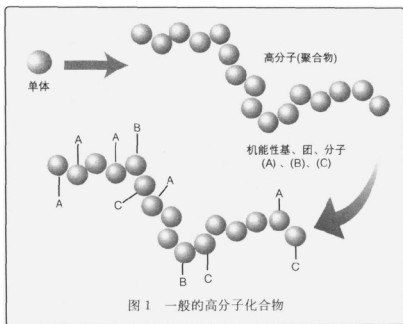


在目前的纳米技术中,高分子化合物怎样设计、具有什么样的性能和特性都得到了详细的说明。尤其是近来对含有新高分子材料以及它们的集合体的纳米材料和纳米装置进行了介绍。

高分子化合物(或聚合物),由于其本身是纳米秩序分子,所以分子本身非常适合作为纳米技术的研究对象。高分子结构有各种各样的形态,并且可以在不同的条件、环境下使用,所以将来从实用化方面考虑,期待着可以作为制造纳米装置的材料。一般的高分子化合物,被称为单体的分子量从数十到数百地链状(或线状)结合,使分子量达到数万到数百万而形成巨大分子。由于所构成的分子是有机化合物分子,所以能够进行各种高分子的有机反应。为此,具有化学性、物理性、乃至生物体内的多种功能基、功能团、或功能性的分子在分子内结合,以便能够被发现新功能(图1)。

到目前为止,如果从高分子化合物的化学结构来考虑,分类就比较困难。多种类型的高分子合成,几乎是链(线)状的聚合物,也有部分是形成分岔结构和网状结构。然而近来各种形状、结构的高分子以及它们的分子集合体的合成、分子设计等正在广泛进行,作为今后纳米技术中使用的材料受到极大的关注和期待,必将大大超越以前的高分子形态,具有高精密设计的结构并预想具有细致的功能和特性。

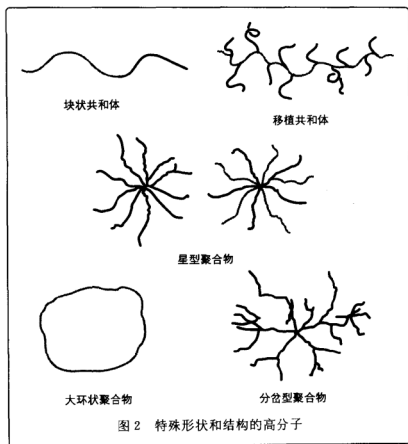
例如,首先,具有特殊形状、结构的高分子的两种以上聚合物结合



所形成的块体共和体、多数具有分岔结构的聚合物的移植共和体、多数由聚合物的一点放射状分岔的星型高分子(星型聚合物)、大环状聚合物、树枝状多分岔型高分子(分岔型聚合物)等的合成(图 2),其次,近来如图 3 所示的使单体具有规则性的分岔,制成具有规定分子量的巨大分子(繁枝体)。由于按顺序逐级合成,与以前高分子不同的分子量不固定地分布相比,分子的尺寸、形状具有预想的特征,因此作为全新的高分子材料它成为人们所关注的焦点(图 3)。

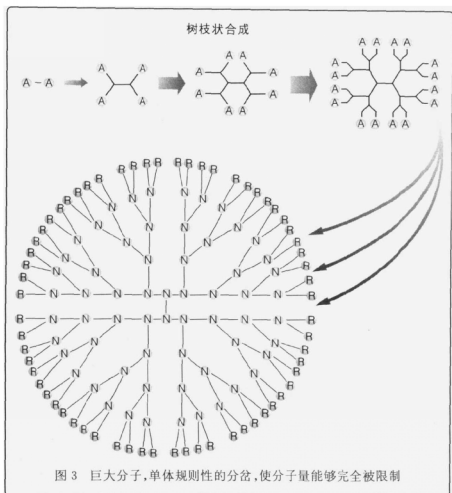
一般的聚合物是链状结构,实际上是柔软的形态(被称为随意链)。如由氨基酸、特殊单体合成的聚合物,形成生物体内的 DNA 等螺旋结构。2000 年度诺贝尔奖获得者白川先生开发的聚乙炔、类似的导电性聚合物,不是柔软的随意链,而是硬的直线结构。此外,骨架全部由碳素构成的足球状的富勒烯、微环状的纳米管也是硬的,作为能够决定形状的高分子化合物,引起了众多研究者的兴趣,正在进行许多领域的实用化研究。

利用这种聚合物,通过自组装与其它化合物、聚合物相互集聚、联结,可以通过多数聚合物制备出具有三维秩序结构的各种各样分子集



合体(被称为超结构分子集合体)。另外,具有结晶性、液晶性的聚合物与低分子化合物同样排列着许多的聚合物链,表现出与一般无定型聚合物所不同的特殊物理性能。生物体内的酵素是高分子,但即使仅有一个分子的形态发生变异,随着环境的变化,也会显现出些微不同的功能。有效地发挥这种功能,并期待出现新的功能,目前正在研究对酵素的一部分进行替换、与合成高分子结合的混合高分子的多数合成。作为纳米技术的材料设计,利用一般的成形加工,发挥高分子优异的材料特性、薄膜化以及分子膜形成与集聚化、作为纳米秩序的微粒子的微型胶囊化和微结晶化以及它们的集聚、与金属和无机材料的混合化等,为将来纳米装置的制作正进行面向实用化的广泛研究。

作为高分子,刚直性、屈曲性、结晶性、亲水性、疏水性、疏油性、耐



热性、酸—盐基、离子等这样基本的性能, 如果赋予液晶性、金属位势能、光、热、电气响应性、光学活性、导电性、超导性、非线性特性、磁性、形状记忆、感光性、压电性、酵素性能、催化性能、生物类似性能等非常多的性能, 就能够发现其他材料所不具有的特性。为此, 在光电子学、电子学、防腐剂、液晶装置、生物医学材料、药物学以及各种分子级装置(例如: 分子机械用的分子导线、分子开关等)中得到应用。有效发挥全部性能的纳米装置将作为 21 世纪的新材料, 正在对其大力开展以实用化为目标的研究。

纳米智能材料

——通过自组装自发地形成纳米结构

独立行政法人 产业技术综合研究所 纳米技术研究部门

横山 浩



自组装是指具有纳米尺度的微粒子,能够自发地形成规则结构的性质。作为十分微细结构的制备手段,自组装是一项非常重要的技术,它不仅能够实现高效率制造并节省能源,而且正被期待应用于光记忆、传感等超低消耗型器件的开发方面。

自组装化是指在外界条件下,按照纳米材料原本的性质自发地形成某种规则结构的现象。利用这种现象来作为纳米结构、纳米材料重要的制备手段,引起人们的普遍关注。其原因之一是因为纳米结构的制备方法上存在问题。我们知道为了制备纳米尺度的结构,可以采用将材料逐渐微细化的“自上而下”方法,还可以采用将微小粒子集聚而形成结构的“自下而上”方法。与原本非常微小物质集聚而形成结构的“自下而上”方法相比,“自上而下”方法是使我们生存的如此大的世界达到纳米尺度,这有着太大的距离,无论如何都会存在一些限制。

其次,采用微细化这样人为的方法,必须要从外部得到大量的能量,而自组装因为是利用材料本身的性质,如果能够得到很好控制,几乎不需要外部的能量就可以形成纳米结构。由于是材料本身的性质,因此具有较高的复原性,而且可以期待生物体那样的自修复性和自增殖性。

这样,利用材料的自组装而形成的新材料,由于材料自身具有像生物那样的智能机能,因而被称为纳米智能材料。

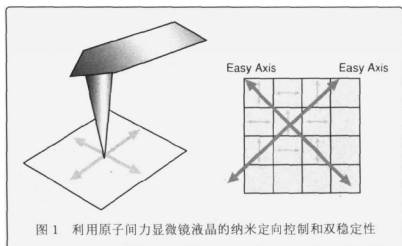
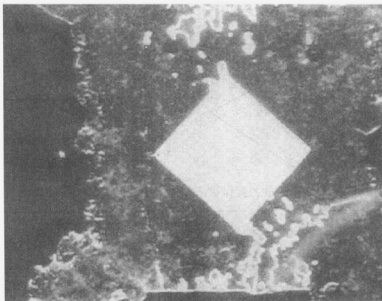


图1 利用原子间力显微镜液晶的纳米定向控制和双稳定性

例如液晶材料。原本作为弹性体、处于均一状态的某种液晶，如果加入了微粒子(如:硅、金等)，那么就具有了微粒子间隔可以均一调整的性质。这样的作用可以自然形成一维的长纤维。如果向二维、三维结构发展，就可以实现无论从哪里都能够看到相同的颜色、以及利用液晶的柔软性，即使弯曲也能够正常显示的光电子结晶的生成。

除了这种显示特性以外，智能材料的用途相当广泛。目前最为关注的是利用制造和使用这两个阶段中能源消耗少的特点，对光记忆、传感等超低消耗型器件的开发。前面的液晶例子中，纳米结构与微结构相比，发现具有改变同向有机分子方向而不会引起乱流，并且有机分子能够快速移动、能量损耗少的性质。因此，如果通过纳米控制来制备的具有记忆性的某液晶结构，即使关掉电源记忆状态延续，仍然可以显示。光记忆的情况下，对于以前通常相当于1万~10万个光子都不能写入一个信息的存储，由于引起类似“倒多米诺骨牌”的变化(称为“光引起相转移现象”)，1个光子便可集中改变全部数量的分子结构。如果利用由1个光子读写的光记忆，那么对于现在最先进的CD-ROM，就可以实现二维100倍存储空间的增长以及1万~10万倍读入速度的提高。材料则通过自组装自然形成超格子化状态，制造也只是将材料涂抹在磁盘的表面。这些只是纳米智能材料的个别例子，相信在纳米世界中一定会出现许多按照自身的性质自发地形成一定形状和性能的优异材料。

扭转状态



平行状态

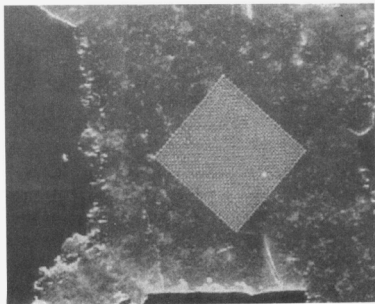
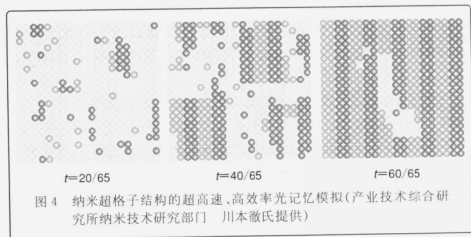
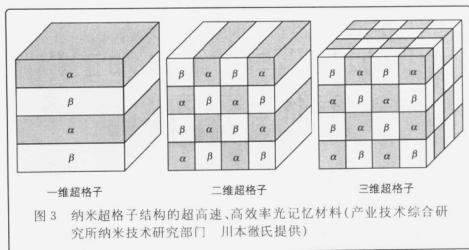


图2 纳米格子板状产生液晶定向的记忆效果



“微加工”与“纳米加工” 有什么不同？

什么程度叫“微加工”，什么程度叫“纳米加工”，并没有明确的规定。大体上，从几个微米到数百个微米的加工叫“微加工”，几个纳米到数百个纳米的加工叫“纳米加工”。 $1\text{ }\mu\text{m}$ 等于 10^{-6} 米， 1 nm 相当于 10^{-9} 米，所以两者在长度上就有 1000 倍的差别。

使用“微加工”技术的例子有很多。比如，柴油发动机的燃料喷射装置孔直径为 $200\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ 。打这个孔就是“微加工”。电脑等与 IT 相关的半导体等都是采用“微加工”制造的，使用的是蚀刻、化学反应等技术。

我们身边的各种加工，比如锯木头、用刨子刨东西，还有用钻头在金属上钻孔等，在这些日常的“普通加工”基础上，再进一步缩小的加工就是“微加工”。就好比使用直径 10 mm 的钻头与形状几乎一模一样、而直径只有不到 $200\text{ }\mu\text{m}$ 的微型钻头。还有研究水平更进一步，使用放电加工的原理，可以成功地制造直径只有 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 的极细的圆形棒。普通加工，是用毫米为单位计算的，而“微加工”是使用同样的加工方法，却更深入了一步，也就是，用极小的工具，像普通加工一样切割、打孔至所能达到的最小极限。在微加工领域，虽然正在使用各种各样的技术，但不能说已完成，还有更新的技术等待开发。

“纳米加工”不是采用“用工具切割”的方式，现在的“纳米加工”主要是使用半导体微细加工技术，而“微加工”实际是使用蚀刻术和化学反应的加工。“纳米加工”更进一步，使用电子扫描隧道显微镜，通过直接控制和排列原子而创造新物质。所以不仅是简单的“留下或去除”，而且也采用“堆积”的方式。这是迄今为止，在加工和概念上最大的不同。

现在,即使是数百个纳米的加工,大多数采用的是半导体制造技术。以前使用的“去除加工法”,从纳米的领域看,在原理上几乎行不通。

但并不是说只要是细加工就用“纳米加工”为好,“纳米加工”是由原子、离子直接作用的加工占多数,原则上是原子单位的加工。然而反过来说,“纳米加工”不能一次性地去除较大的量。如果想进行较大规模的加工,要花费很多时间,所以几乎是不现实的。并且虽然“纳米加工”可以很容易地进行平面上的加工,但是很难进行三维形状的加工。

与此相对,到目前为止使用的“用工具切割加工法”,就可以一次性地去除较大的量,并且很容易加工三维形状,这是其优点之一。

为了能制造出更多的产品,在“微加工”上还有很多的技术等待开发。另一方面,也有很多有关“纳米加工”实用化阶段的研究。

“微加工”和“纳米加工”到底哪个重要?结论是:都重要。要根据不同的场合、不同的要求来选择适当的加工方法。

(编辑部)

Manufacturing/Measurement



第三章 纳米加工·测量

纳米技术发展的最大成就就是在我们的面前的纳米尺度世界中所表现出的高精度测量技术,以及半导体制造技术应用的平板印刷、光蚀刻、团簇离子束等分子级以下的加工技术。如果没有这些技术,我们对纳米领域控制的相关研究就无法进行。本章将对纳米尺度物质和原材料控制的基本技术——最先进的高精度加工、测量技术进行介绍。

纳米加工

东北大学 未来科学技术共同研究中心

江刺 正喜



对于尺寸在纳米级的非常小的结构,利用扫描探针显微镜(SPM)等技术来移动原子、分子的加工方法被称为纳米加工。由制作集成电路所使用的微加工技术与纳米加工技术相结合,便能够实现从小的零件制造成复杂的系统。

生物是由许多小分子(纳米元件)构成的。纳米尺度这样极其小的结构能够制作成具有高空间分辨能力的高敏感度传感器。

对于由这样的纳米零件所构成的纳米机械的实现,可以利用扫描探针显微镜(SPM)技术开发的纳米加工技术以及集成电路制造技术开发的微加工技术。此外,人们也在开发与生物同样的、通过写入DNA的信息来合成蛋白质这样的生物技术。

纳米加工中,利用在细探针的端部对原子、分子进行操作的SPM技术,能够进行极其微细的加工,但是要实现复杂的加工比较困难。在微加工中,例如采用平板印刷技术可以实现由许多元件构成的复杂结构。目前,具有微中央处理器的集成电路可以制作130 nm的线幅,从尺寸上已完全由微细领域进入纳米领域,从而促进了微细化技术的进步。

微加工技术与纳米加工技术相结合,便能够实现从小的零件制造成复杂的系统。下面就这方面的例子进行介绍。

如图1所示的是在硅梁的前端形成单晶硅细针(须状结晶)的

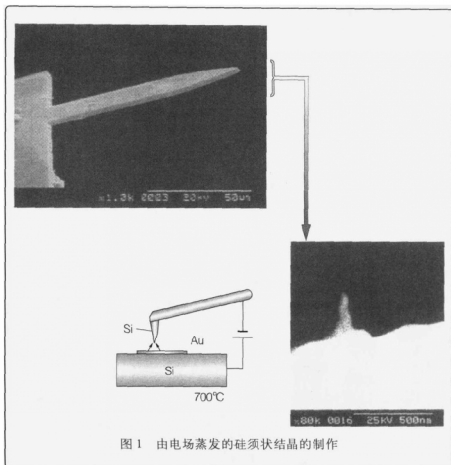


图1 由电场蒸发的硅须状结晶的制作

例子。对附着金的硅基板加热,在超高真空中施加电压的硅梁在电流通过时,由于强电场使基板上的硅蒸发,在梁的端部硅须状结晶成长,这个须状结晶可以用于扫描探针显微镜(SPM)的探针。此外,也可以用于碳纳米管在某种情形下的选择性成长。

如图2所示的例子是 SPM 的一种——扫描隧道显微镜(STM),利用 STM 由氢原子覆盖硅表面使其部分氧化,硅没有被氧化的部分由 TMAH 蚀刻技术进行去除,便可形成宽100 nm的硅纳米结构。

作为下一代的高密度记录装置、具有纳米加热磁头的多探针,目前正在开发可以同时进行记录、读取的多纳米探针数据存储。

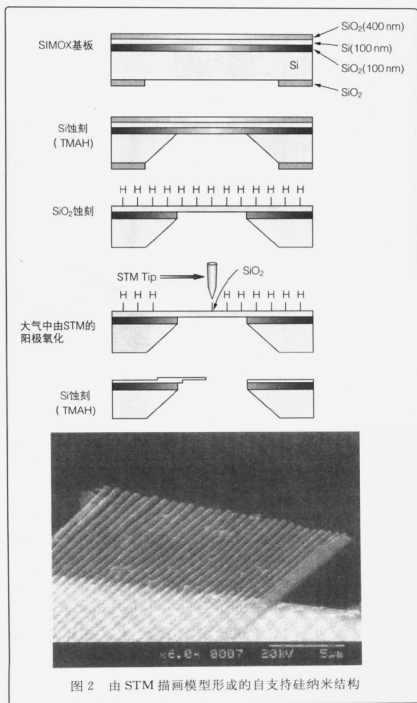


图 2 由 STM 描画模型形成的自支持硅纳米结构

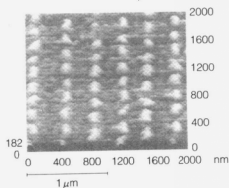
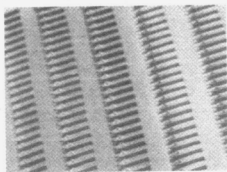
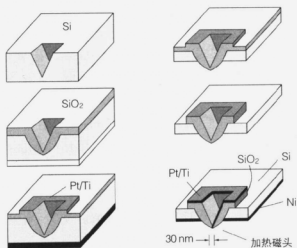


图3 多纳米探针的数据记录装置(纳米加热磁头的制作法, 多纳米探针, 记录例)

纳米加热磁头的制作方法如图 3 所示。由结晶异向性蚀刻方法将硅板制成 V 形氧化凹槽,在凹槽部位利用应力作用使氧化速度变慢的性质来制作纳米加热磁头。具有该磁头的探针在玻璃基板上多数 (32×32) 排列,可以进行并列、高速的记录读取,探针可以在 $150 \mu\text{m}$ 范围内二维移动。

图 3 中照片所表示的是排列探针 GeSbTe 相变化记录的例子,其用在目前可重写光盘的 DVD-RAM 中,由于光盘是由激光加热记录的,对于光的波长 650 nm 大小可记录 1 bit,由此在各探针的前端形成大小为 30 nm 的加热磁头以接触加热来进行记录,目前可以进行 100 倍(相当于 1 Tbit/inch^2)的高密度记录。另外,记录所写入部分的导电率是变化的,因此能够读出。

由此可见,纳米加工技术与微加工技术相结合,便能够实现具有纳米结构的复杂系统。

LIGA 工艺

——利用 X 射线的三维微细加工工艺

立命馆大学 理工学部

田田 修

已经
实用化

短期
产业化



由同步加速器放射光波长为数 \AA 的 X 射线, 由于折射的影响少, 容易得到平行光束, 并且能够深入材料的内部与构成材料的原子、分子反应, 因此利用这一性质便可以进行各种材料的三维微细加工。

波长在数百 \AA ~ 0.01 \AA 的光(电磁波)被称为 X 射线。波长短, 则对材料的穿透能力高并且折射影响少, 因此利用波长为数 \AA 的 X 射线就可以对高分子材料进行三维微细加工。利用 X 射线进行三维微细加工是在 1975 年, 当时 IBM 的罗曼基维(Romankiw)等人利用 X 射线进行磁性磁头的加工。1982 年, 德国某研究中心的恩尔福德(Ehrfeld)等人开发出 X 射线平板印刷、电镀、射出成形组合在一起的加工过程, 并应用于铀同位体分离用喷嘴的制作上。这个加工过程取平板印刷、电镀、成形的德语的第一个字母, 就被称为“LIGA 加工过程”。

LIGA 加工过程的流程如图 1 所示。在对 X 射线穿透能力高的材料(例如: SiC, SiN, C, Si 等)的薄膜上, 用对 X 射线穿透能力低的材料(例如: Au, Ta, W 等)形成 X 射线模型。对厚度为数十到数百微米的保护膜(例如: PMMA)通过掩模由同步加速器(图 2)放射 X 射线进行照射, 被 X 射线照射的部分分子链被切断、分子量减小。由于分子量小于某值的保护膜对显像液的溶解度急速增加, 如果将保护膜浸入显像液, 在形成的 X 射线模型垂直方向的厚度上呈现出某三维微细结构体。使保护膜在显像液中溶解, 保护膜吸收某临界值以上的 X

射线能量是必要的。由保护膜吸收的 X 射线能量与穿透的深度呈指数函数减少,因此,能够加工的深度就是吸收某临界值以上能量的深度,可以由照射时间来控制。

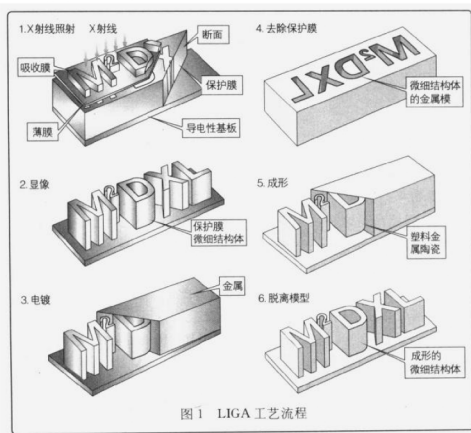


图1 LIGA 工艺流程

所形成的微细结构体可直接作为三维微细零件来使用,或者这个保护膜作为模型进行电镀(例如:镀镍),最后去除保护膜就可形成金属的微细结构体(微细金属模)。这样形成的微细金属模作为铸型可用于塑料、金属、陶瓷等的成形,以便形成各种材料的三维微细结构体。由于所形成的三维微细结构体是由垂直的侧壁构成,因此结构体的最大高度与最小宽度之比可达到数百以上。

近年来,由于 LIGA 技术的进步,可以对超微细结构体侧壁的倾斜角度和曲率进行自由控制。为了使保护膜在显像液中溶解,由于临

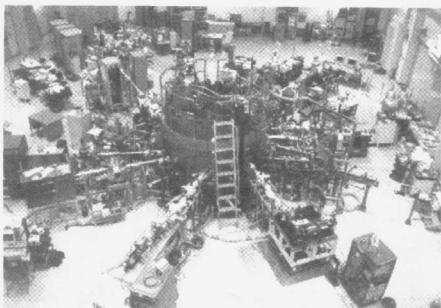
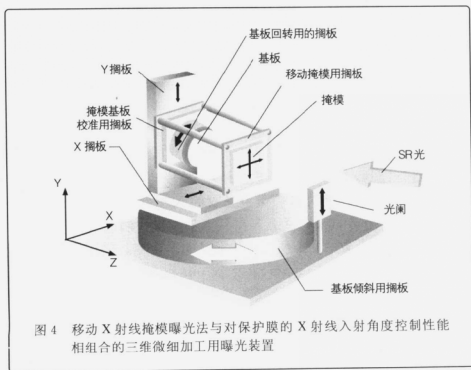
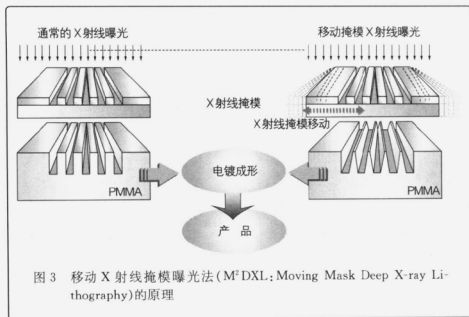
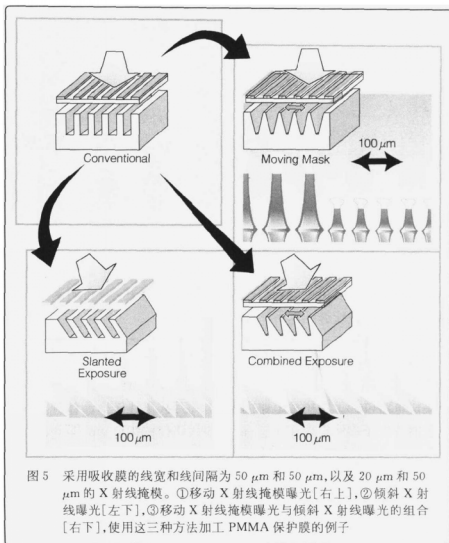


图2 加速器放射光源(立命馆大学“AURORA”)

界值以上 X 射线能量的吸收是必要的,如果对保护膜面内不同位置照射 X 射线的能量进行控制,就能够实现对倾斜角度和曲率进行自由控制的三维微细加工。这可以采用图 3 所示的移动 X 射线掩模曝光法(M²DXL: Moving Mask Deep X-ray Lithography)。在 X 射线曝光中,由 X 射线掩模和基板的相对移动,便可对基板上照射 X 射线能量的分布进行控制。由 X 射线掩模的模型、掩模与保护膜之间的相对移动模型的组合,就能够对保护膜中吸收的 X 射线能量自由地进行控制。利用图 4 所示的保护膜由 X 射线入射角度控制的性能以及组合的曝光装置,三维微细加工便可达到很高的自由度。采用吸收膜的线宽和线间隔为 50 μm 和 50 μm ,以及 20 μm 和 50 μm 的 X 射线掩模,(1)移动 X 射线掩模曝光;(2)倾斜 X 射线曝光;(3)移动 X 射线掩模曝光与倾斜 X 射线曝光的组合,图 5 所示的是使用这三种方法加工 PMMA 保护膜的例子。

X 射线也可用于 PMMA 以外其他材料的三维微细加工。PTFE





是非常难加工的材料,但将它加热到 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并在真空中用 X 射线进行照射,直接采用蚀刻技术便能够进行三维微细加工。

在纳米技术领域中,正在期待着通过对分子、原子级的结构控制来开发新材料,同时重要的是对这些材料微细加工方法的确定,而应用 X 射线的三维微细加工作为行之有效的手段正在被人们所期待。

用于纳米加工的蚀刻技术

香川大学 工学部 桥口 原

东京大学 生产技术研究所 藤田 博之



微加工是利用半导体微细加工技术来制作纳米尺度的微小机械结构的技术。本文将对利用微加工所特有的蚀刻技术制作纳米结构的方法进行阐述。另外,利用该技术制作的纳米结构,在纳米技术方面的应用也将进行介绍。

首先,关于半导体微细加工技术与微加工的关系进行简单说明。对于大家周围到处可见的计算机、游戏机等,必须使用由硅制作的多个集成电路(IC)。在集成电路内部,由几万甚至几亿个晶体管、电阻、电容器等电子零件集聚在一起,最细的线路仅约 100 nm,即头发丝的千分之一左右,制作这样的集成电路技术总称为半导体微细加工技术。微加工(准确地称为半导体微加工,与以前的机械加工法以及微型零件加工法进行区别)是利用这种集成电路制作技术的微米尺度机械零件的制作技术。

图 1 所示的是对利用半导体微细加工技术制作硅齿轮的基本程序的说明,在这里与集成电路一样要使用硅基板。

第⑥步的二氧化硅膜是为了得到结构而除去的膜,被称为“牺牲层”,这是微加工所特有的方法。

下面就纳米尺度的微加工技术(也称为纳米加工技术)进行探讨。为了制作上述的结构,由光平板印刷的模型制作以及蚀刻技术是基础。对于纳米尺度的结构制作,如果首先进行纳米尺度的平板印刷似

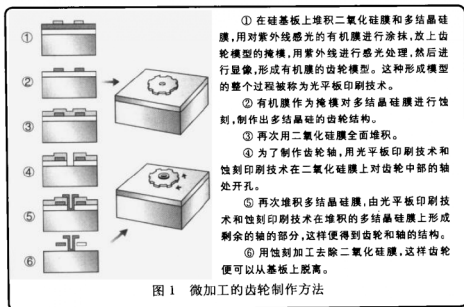
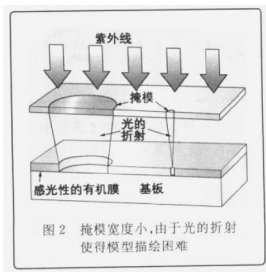
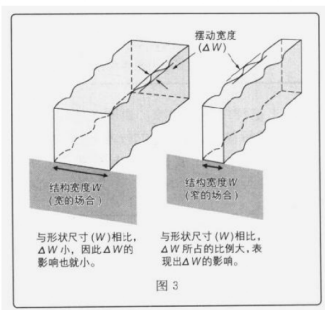


图1 微加工的齿轮制作方法

乎是好的,但实际上这样做非常困难。由图2所示的光平板印刷中,基本光的波长限制了解像度,按目前的技术,光平板印刷解像度的界限是 $0.1\ \mu\text{m}$ 。由于必须使用由波长短的电子束、X射线的平板印刷,因此那些装置的价格大多都非常昂贵。其次,对于蚀刻技术,这里对



微尺度加工中存在的问题作为重要问题来探讨。由图 3 所示,对于半导体微细加工技术,制作的结构越微细就越需要使用反应性气体的干蚀刻技术。通常蚀刻的速度时快时慢不均匀,使得蚀刻板表面产生形状不均一以及由气体造成的损伤等现象。这些对大结构的影响非常小,对电气、机械特性的影响更是微不足道,但是如果结构小的话又会如何呢?由于结构小,这部分影响所占的比例与其他部分相比就会变大,因此就会表现出对整体特性的影响。表面损伤可以由热处理等方法来去除,而形状的不均一是致命的问题,最坏的情况就是造成结构的缺陷。为此,纳米尺度的蚀刻板加工必须进行非常精确的形状控制。



为了解决上述这些问题,下面对笔者开发的为制作纳米结构的蚀刻技术进行介绍。首先,对微加工的利用(碱性溶液中硅的异向性蚀刻板加工)方面进行说明。如图 4 所示,由原子排列方式的不同、相同元素面方位的不同,其性质有着很大的差异。硅具有随着面方位的不同对碱性溶液蚀刻速度有着很大差异的性质。特别是 $(1,1,1)$ 面与其他面相比蚀刻速度非常慢,实际上该面具有停止蚀刻的性质。如图 5 所示的是硅细线结构的再现性、均一性制作过程

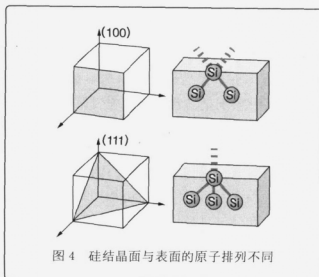


图4 硅结晶面与表面的原子排列不同

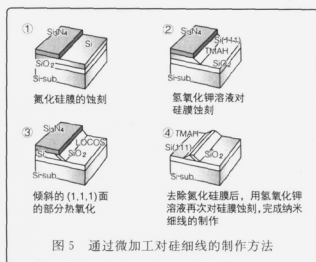


图5 通过微加工对硅细线的制作方法

的说明。在这里被称为 SOI 基板的硅基板上形成二氧化硅膜和单晶硅膜,硅膜表面是(1,0,0)面。

(1) 首先,在氮化硅膜堆积后沿某结晶方向制作模型,使硅表面露出;

(2) 利用氢氧化钾溶液对露出的硅表面进行蚀刻,于是呈现出沿着氮化硅膜的(1,1,1)面,实际该面上停止蚀刻,该面对于基板(1,0,0)面大约倾斜 54.7° ;

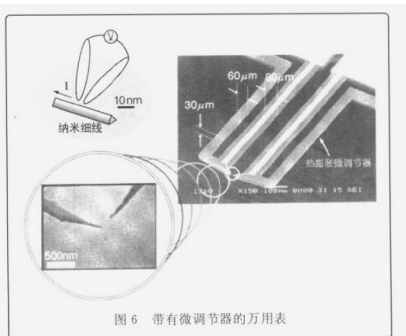
(3) 由蚀刻露出的(1,1,1)面上,氧化技术使二氧化硅膜生成;

(4) 去除残余的氮化硅膜后便呈现出另一侧的硅面,将该面再用氢氧化钾溶液进行蚀刻,于是沿着二氧化硅膜保护面呈现出另外一个(1,1,1)面。将两个(1,1,1)面围起来,便可以形成断面为等边三角形的细线结构。

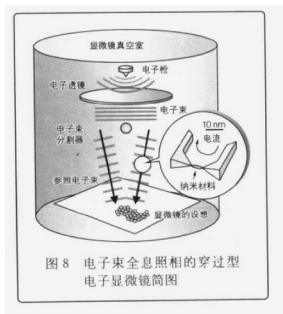
由上所述,(1,1,1)面与初期的(1,0,0)面的角度由结晶学来精确确定,在这个制作过程中所形成的断面由初期基板最上部硅膜的膜厚来决定。另外,由于在(1,1,1)的结晶面上蚀刻停止,因此不会导致形状不均一,而是笔直的形状。东京大学的平本先生用这样的方法制作出 10 nm 宽的硅细线结构,进而制作出晶体管。由保护侧面异向性的蚀刻技术以及利用(1,1,1)面蚀刻停止的性质,可以制作硅的微细电子枪以及扫描探针显微镜的探针,也可以制作再现性、均一性良好的纳米结构。

上述微加工制作的纳米结构,大体上可以分为三种应用。第一种是由机械结构缩小到纳米尺度而使得传感器高性能化;第二种是由纳米探针来进行纳米结构加工的应用;第三种是由纳米探针来进行纳米结构测量的应用。在这里把我们在纳米结构测量方面的应用进行简单地介绍。图6是为测量电气传导而制作的纳米万用表的简图,图中照片表示的是由非常细的金属和硅合金所形成的探针。这个万用表为了能够改变探针的间隔而设置了一个调节器,这样便可以用来进行从数十纳米到数百纳米间的电气阻抗以及电压的测量。图7所示的是具有数纳米曲率的相向探针,在探针之间可以夹入各种纳米材料来进行电气传导的测量。另外,该探针还可以作为电场的电子发射枪来使用,也可以用于对某物理现象的详细调查。我们用透过型电子显微镜测量这种装置,对探针间所产生的现象进行可视化研究。图8所示的是该原理的简图,把具有干涉性的某电子束分成两束,一束从探针的间隙处穿过,另一束作为参照波。

如果把它们合成,由电子波的干涉制作成模型,该模型包含有探针间隙间的电场信息,能够测量出原子顺序的分布,并且该模型由全息照相的原理能够被可视化。由于使用了显微镜,所以能够对被测量的纳米结构电气传导的状况进行详细的调查。



上述由微加工对纳米结构的制作方法进行了说明,相信与其他纳米结构的制作方法相融合,一定能够制作出更为复杂的高性能纳米结构。人们正在期待着微加工的纳米技术对人类的发展作出更大贡献。



气体团簇离子束

京都大学 名誉教授

山田 公

已经
实用化

短期
5年以内



对数十到数千个气体原子团的气体团簇进行离子化,用适当的能量来加速、照射(气体团簇离子束)的技术作为日本独有的工艺技术,在极浅的离子注入、超平面形成以及高品质薄膜形成等方面的应用受到人们的注目。团簇离子与以前的离子束具有完全不同的照射效果,由纳米领域在超高温、高压状态下产生,正在展现出新的应用前景。

离子束技术作为原子在固体表面规则排列、固体表面原子的逸出以及原子在固体内深深注入的方法而逐渐被人们利用。然而,对于纳米尺度材料的研制,由于离子束的能量与固体原子结合的能量相近,这样就需要超低能量的离子束。但是,目前的离子束技术对于制作充足的超低能量的离子束很困难。气体团簇离子束是氩(Ar)、氧等气体在极低温度(\sim 数 K)下冷却形成块状团簇而作为离子束使用的。为此,一个离子可以输送多个原子、分子,即使在低能量领域内也能够高效运送原子、分子。另外,由数千个原子团形成的团簇是直径为数纳米的纳米程度的粒子,碰撞时的现象也与单原子离子相比完全不同。

图1所示的是在美国亚利桑那州由某陨石碰撞地面所形成的凹坑地形以及高能量的 Ar 团簇离子与金表面碰撞而形成的凹坑的照片。由于金表面的凹坑直径很小,仅有 30 nm,因此使用扫描隧道显微镜来进行观察。而亚利桑那州的凹坑地形直径有 1.2 km,因此人们推测可能是在 5 万年前直径约 30 m 的陨石超高速地碰撞地面而形

成的,这样形成的凹坑在碰撞点一定具有高的能量密度。金表面上的凹坑大小仅为亚利桑那州凹坑的四百亿分之一,即使在这样小的纳米领域也会产生同样的现象真令人惊奇!由于单原子离子束不可能造成如此高密度的能量状态,因此可以说这是团簇离子所特有的现象。

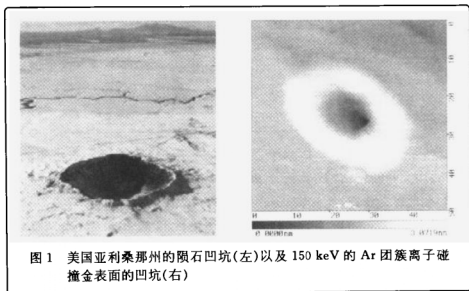
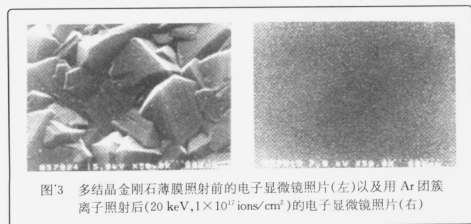
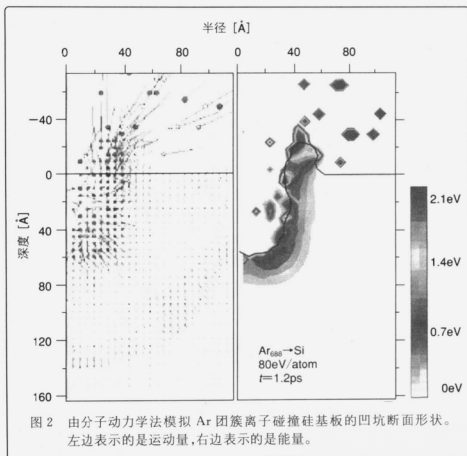


图1 美国亚利桑那州的陨石凹坑(左)以及 150 keV 的 Ar 团簇离子碰撞金表面的凹坑(右)

像这样的团簇碰撞现象可以在计算机上再现,由分子动力学方法可以在计算机上完全模拟出各原子的活动情况。图2是团簇号为688的Ar团簇离子与Si(100)基板碰撞后,经过1.2皮可秒(1皮可秒为一兆分之一秒)时的凹坑断面形状,由原子引出的线的方向表示原子移动的方向,在Si基板内部被赋予超高密度能量的结果是产生冲击波。另外,在凹坑的边缘部分有许多原子,这些原子正在横向逸出,这种原子横向逸出现象是团簇离子碰撞所特有的现象,被称为“横向喷射”,该效果对于超平坦表面的制作非常有效。

为了得到平坦表面,通常采用研磨机来进行研磨加工,而表面形状复杂、易损坏的零件不能进行研磨加工。在团簇离子的情况下,机械力小并且巨大的研磨机不能直接接触表面,所以人们正期待着能够取代机械研磨的表面平坦化技术。图3是用扫描电子显微镜拍摄的多结晶金刚石薄膜照射前以及用Ar团簇离子照射后的照片,照射前



的金刚石薄膜表面是金字塔形状的金金刚石结晶重叠的结构,照射后这样的结构完全消失而得到非常平坦的表面。我们知道金刚石是非常硬的材料,用机械研磨来使表面平坦是非常困难的,但是用团簇离子束来照射就能够使得金刚石薄膜表面平坦。

LSI 制造技术中就使用了团簇离子。在硅中注入硼原子来控制其传导性是半导体不可缺少的,伴随着晶体管的小型化,注入硼的深度也必须非常浅,仅有数十纳米,因此必须使用低能量的离子。但是低能量离子束易发散,得到大电流很困难。于是在这里介绍由 10 个硼原子结合的 $B_{10}H_{14}$ 团簇的使用例子。由于 10 个硼原子结合,1 个硼原子所具有的能量就是总加速能量的十分之一。1 个离子可以输送 10 个硼原子,因此注入效率就是 100 倍。图 4 是用 $B_{10}H_{14}$ 制作的电极长 40 nm 的 MOSFET 晶体管的电子显微镜照片。这种晶体管具有非常好的特性,可以应用于 LSI 器件。

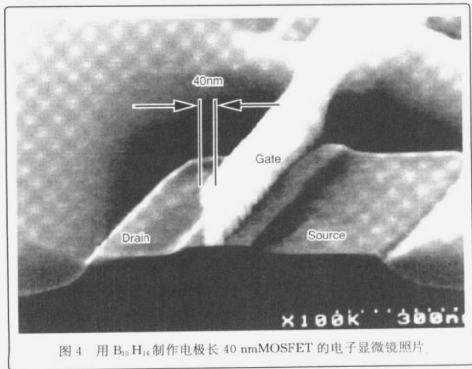
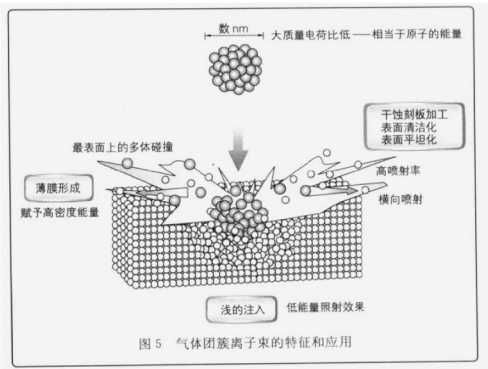


图 4 用 $B_{10}H_{14}$ 制作电极长 40 nm MOSFET 的电子显微镜照片

由图 5 所示,气体团簇离子可以用于超高感度表面分析、低温下

高品质薄膜形成、表面清洁、利用反应性气体的无损伤蚀刻等方面。气体团簇离子是纳米尺度的粒子,对照射能量的合理控制就可以作为纳米尺度加工技术来应用,从而促进其实用化进程。



纳米级的超平坦化加工技术

理化学研究所 素形材工学研究室

大森 整, 林 伟民, 片平 和俊

茨城大学 工学部 伊藤 伸英



作为纳米技术的基础技术之一, 5 nm 超微细金刚石砂粒用作砂轮涂层, 能够成功实现最大粗糙度为 1.65 nm, 平均粗糙度为 0.3 nm 的超平坦化加工。本技术作为各种高性能设备材料的高品质制造技术, 正在继续其实用化的发展进程。

作为纳米技术的基础技术之一, 随着近年来便携型电子通信仪

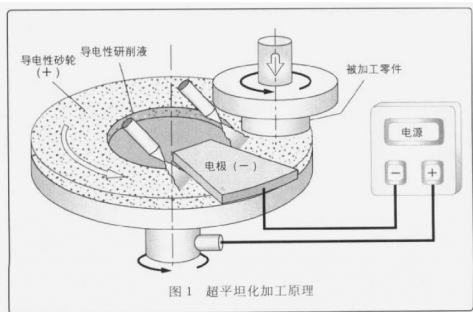
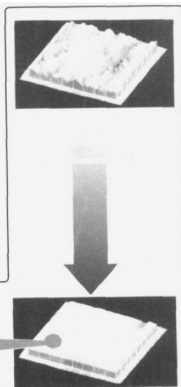
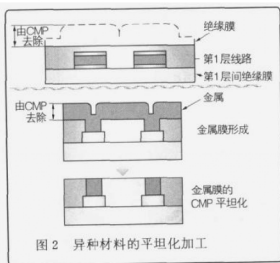


图1 超平坦化加工原理

器、小型计算机设备的超精密微型零件、超薄 LSI 装置、高性能存储元件等先进器件的开发,对于构成这些零件的硬质性能材料,实现纳米级超平坦化加工的技术是不可缺少的。

在这种背景下,5 nm 超微细金刚石砂粒用作砂轮涂层,能够成功实现最大粗糙度为 1.65 nm,平均粗糙度为 0.3 nm 的超平坦化加工,其加工原理如图 1 所示。

由 ELID 法,对金属——树脂复合粘合剂砂轮表面的超微细金刚石砂粒进行控制,那么加工中砂粒飞散少、机械损耗低、作业环境好等益于环保。另外,还可以同时对不同材料进行加工以及可以使用不同砂粒进行高效加工,特别是如图 2 所示的不同材料的平坦化加工,成为高性能、高密度半导体器件的加工技术。



- 微细零件的耐摩擦性、耐久性的大幅度改善
- 替代某些高速、超精密的特殊材料
- 适用于超大容量的存储元件、半导体

图 3 通过纳米级平坦化加工可以提高各种零件的性能

使用的金属——树脂复合粘合剂砂轮是在金属基粘合剂中添加少量的树脂,添加树脂可以使粘合剂具有适当的弹性以及对冲击的吸收性。如果增加参与加工的有效砂粒的数目,可以降低加工中的振动,并且加工质量也可有望提高。如果使用 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下的微细金刚石砂粒,对于大多数脆性材料加工时就可以处于延性加工域,加工损坏便会非常小。

由此可见,采用纳米级的平坦化加工,可以使图 3 所示的各种零件的耐久性大幅度提高,并且能够使零件具有高性能化和高机能化。另外,目前正在期待着由微小化对零件机械强度等的尺寸效果(图 4)。



纳米测量技术

东北大学 研究生院

清野 慧

已经
实用化

长期
(10年以上)

纳米测量之一是对比较大的几何形状测量时,不仅分辨能力要高,而且扫描长度和形状保证值之比应达到 10^{-9} 的超精密测量。在这种情况下,传感器的场校正法、由软件计算数据而得出测量基准的方法是很重要的。

对于纳米测量,存在着应当具有纳米级分辨能力的观点。人造米尺的刻度,利用光干涉现象可以达到半个波长单位的刻度,如果利用 X 射线干涉由结晶格子间隔来推测刻度,则长度的分辨能力可以达到纳米级。在形状测量中,工具显微镜、电子显微镜、触针式表面形状测定仪等的不断研制和开发,使得可以通过扫描探针显微镜对原子排列的形态进行观测。但是,具有高分辨能力的测量仪器只能观测小的东西和狭窄的区域。

对于纳米测量的另外一个观点是应当达到具有 10^{-9} 的超精度目标。旋转一圈(2π rad)的回转位置可由数 nrad 的刻度来记测,1 m 直线的笔直程度(称为直线度)由 1 nm 的刻度来超精密测量,这样,长度和形状比的 10^{-9} 就成了问题。

为了测量直线度就需要确定测量基准,由人为设定直线(直定规等)法、直射光线法以及各种计算来确定出测量基准。其中,人为设定直线法由于更稳定且易于使用,所以较多采用。以下介绍的是采用软件数据法来测量直线度的例子。

图1所示的是机械地做出直线运动轨迹来确定基准的直线度测量原理。一般来讲,如果移动位移传感器的方向,由于测量对象的直线不能放置的完全平行,因此可由测量结果去掉倾斜量来得到直线度。

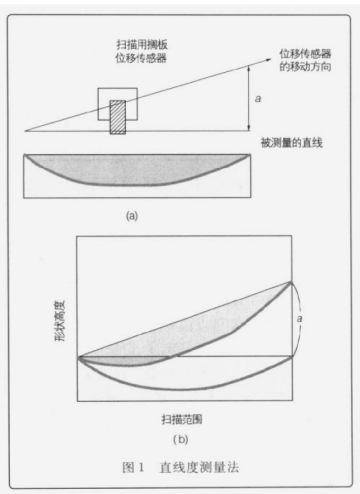
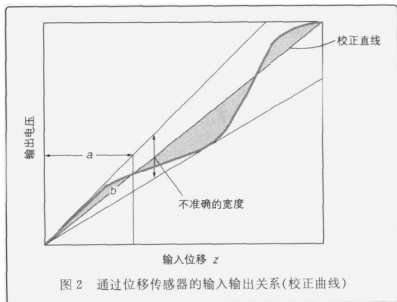


图1 直线度测量法

在图1的测量方法中,如果直线运动轨迹不吻合,传感器的位移——输出关系的误差就会影响直线度的测量结果。采用软件数据法的目的之一是能够在计算时去掉系统误差。

一般位移传感器的输入输出关系由图2所示,输入输出关系曲线称为校正曲线,通常把它近似于一条直线来使用。校正直线斜率(平均感度)的误差作为比率来影响直线度的测量结果。如果平均感度为

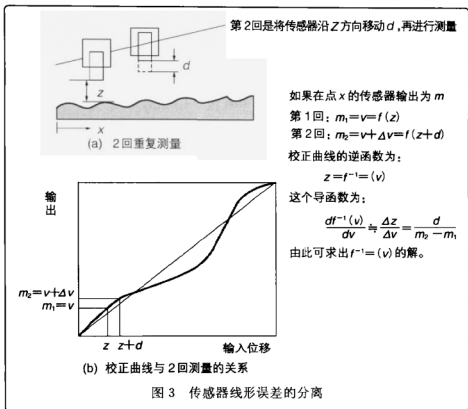
1%,那么对于100 nm的直线度的振幅只产生1 nm的误差。但是,图2中的曲线由于与直线的不吻合(线形误差),则产生更为重大的影响。在图1中,如果两端的差 $a=10\text{ }\mu\text{m}$,则传感器的输入就在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的范围变化,假如在此范围内的线形误差为10 nm(图2中的 b ,测量范围的0.1%),那么直线度的测量误差就成了10 nm。



121

为了除去线形误差的影响,如图3(a)所示,传感器从第1次的测量状态沿 Z 方向移动 d ,然后再重复测量一次。重复测量中扫描运动误差的差值忽略不计时,由图3(b)所示的同一位置两次测量输出的差值,就可以求出校正曲线微分函数的近似值。对位移在不同测量点的微分函数进行整理、积分,便可以求出校正曲线。如果使用它来进行修正,就得到不受传感器误差影响的测量数据。

其次是运动轨迹的误差。通过计算来去除误差的方法有很多,其中之一是如图4所示的对传感器和测量对象直线的相对位置(位相)在扫描方向上移动 D ,在此状态下反复进行测量。如果两次测量的运动误差相同,由两次测量结果的差值可以得出形状函数的间隔 D 的差分值。由两次测量结果的差值求得的校正曲线相同,便可求出不受运

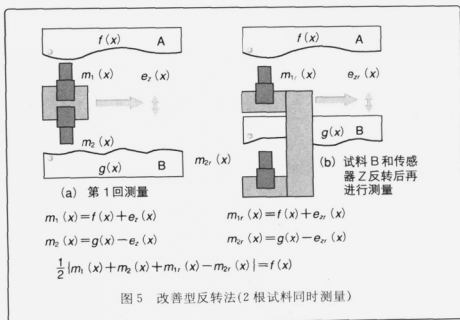
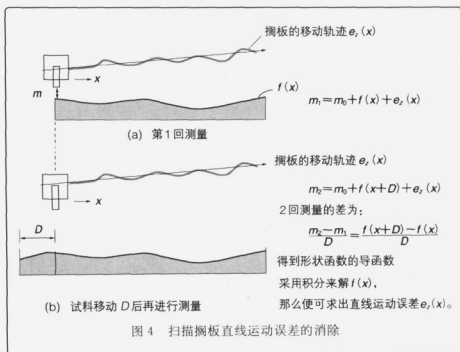


动误差影响的直线度。

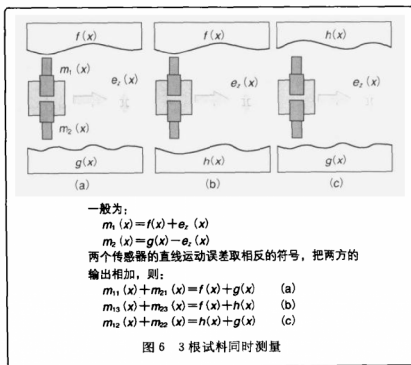
一般机械运动的重复性很高,运动重复误差与运动误差相比似乎要小些。作为不受运动重复误差影响的方法,例如:图5所示的辅助试料面与目标试料面相对放置,两个位移传感器沿感度方向放置一条直线上。在这种情况下,将试料中的一件与传感器翻转进行重复测量。

准备三种试料,每种两根来进行组合,如图6所示的是另一种去除扫描误差的方法。由三种组合得到关于三个未知函数的三个方程式,通过求解便可得到直线度。另外,改变试料的数目、排列以及传感器的数目就可以有各种不同的方法。

由图3、图4所示的原理中,运动重复误差主要是由运动的重复性、位移传感器的输出变化而产生的。在图5、图6的测量方法中,即



使去除运动重复误差,由于试料的重新排列、反转,因此在完全相同的断面上测量是不可能的,这就产生了新的问题。纳米测量在不断完善,总是在可能的水平上实用化,通过人们的细心观察并利用精密工学上最先进的技术,便可以弥补不足,成为最终能够解决问题的有效手段。为此,目前还不能完全保证达到 10^{-7} 以上的直线度。



制作出完全不存在任何误差的直线、平面、圆、圆筒以及实现理论上的直线运动、回转运动的技术水平,成为衡量整个社会制造能力的重要尺度,在对这些技术的支撑上纳米测量起着重要的作用。

纳米探测

——移动小传感器并进行观察的显微镜

大阪大学研究生院

森田 清三

已经
实用化

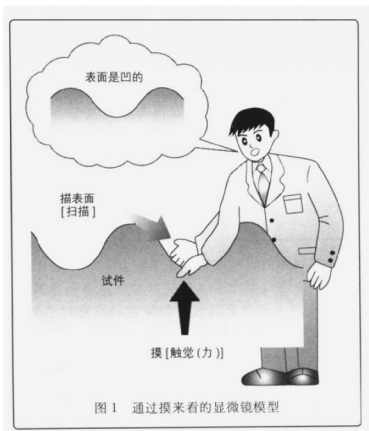
短期
(5年以内)

中期
(5~10年)



通过用手摸物体的表面就能知道其形状。如果将手换成小传感器并沿着试件表面移动就出现了通过接触来观察的显微镜。这就是具有原子分辨率的原子力显微镜。如果在表面移动各种传感器(探针),那么就出现了称为扫描探针显微镜的显微镜。

如图1所示,我们通过用手摸物体的表面并移动就能知道其形状。如果将手换成图2所示的用小杠杆制成的触觉传感器并沿试件表面移动,就是通过接触观察的显微镜,它就是具有原子级分辨率的原子力显微镜(AFM)。不过要达成原子级分辨率伴随有各种各样的困难。在获得原子级分辨率的场合,像图2(a)那样,用杠杆尖端探针的一个原子接触原子的印象就会浮现在脑海里,不过在这种状态进行测量是非常困难的。其原因是如果作用有太强的斥力,杠杆尖端和试件表面会像图2(b)所示的那样遭到破坏。估计一个原子能承受的重量为1 nN,将其换算成重量,是 10^{-7} g 这样小的数值。如果假定原子间的间隔为0.2 nm,这时的压力为 $2.5 \times 10^{10} \text{ N/m}^2 = 25 \text{ GPa}$ 。如果将其换算成大气压是大气压的 2.5×10^5 倍。因此,由于如果让杠杆尖端和试件表面接触会使杠杆尖端和试件表面破坏,所以采用像图2(c)所示的那样无接触测量所作用的弱引力。为了测量弱引力,使杠杆发生机械共振,从而测量杠杆尖端和试件表面之间的相互作用引力所引起的机械共振频率的变化。这样的原子间力显微镜叫做无接触原子



间力显微镜(NC-AFM)。可以认为图1的通过斥力接触的观察显微镜变成了由于斥力不接触而由引力稍许接触的观察显微镜。作为NC-AFM的测量例子,图3给出了一边改变条件一边测量试样表面探针和试样间距离 Z 的测量结果。白色部分是比暗部分引力强的地方。由于画面的大小(扫描范围)是 $3.8\text{ nm} \times 3.4\text{ nm}$,可以说明暗的原因是试样表面的原子级的引力变化即杠杆尖端的原子和试样表面的原子之间作用的“原子间力”变化的结果。非常小的距离变化会导致NC-AFM像的模式变得明了,在(a)的远距离引力强明亮的地方呈六角形,而在(b)的中距离引力弱暗的地方呈三叶状,在(c)的近距离引力强明亮的地方呈三角形。其结果是0.1纳米程度的小距离变化意味着带来强引力的试样表面的位置和原子种类或者原子间力的原因发生了变化。

如果将图 1 中的手变成小传感器(探针),将手摸移动变成探针沿试件表面的扫描,将看变成显微镜,那就是图 4 所示的称为扫描型探针显微镜(SPM)的新型显微镜。在 AFM 的场合,小探针是小杠杆,激励是通过小杠杆施加的原子间力,探针所探测到的响应是由原子间力的反作用所引起的杠杆的变形。 X 和 Y 方向的电致伸缩压电体是用来扫描探针的, Z 方向的电致伸缩压电体是用来由反馈回路来上下移动探针使得由检测器检测出的响应的强度相等的。因此,如果加反馈回路,就能得到杠杆的变形即原子间力达到一定时试件表面的凹凸状况的图像。

在图 4 中代替杠杆使用金属探针,作为激励施加电压,并测量探针和试件间的隧道电流,就变成了扫描隧道显微镜(STM)。在图 5 中,将具有三维原子级分辨率的 AFM 和 STM 的三维空间分辨率和光学显微镜和电子显微镜这样的旧式的显微镜的三维空间分辨率进行了比较。AFM 和 STM 具有三维的原子级分辨率,而光学显微镜仅在垂直方向具

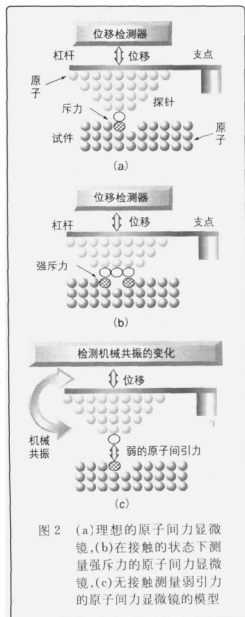


图 2 (a)理想的原子间力显微镜,(b)在接触的状态下测量强斥力的原子间力显微镜,(c)无接触测量弱引力的原子间力显微镜的模型

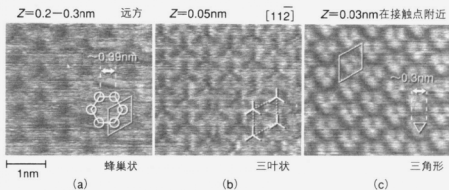


图3 在试件表面边改变探针——试件间的距离 Z 所测定的 NC-AFM 像

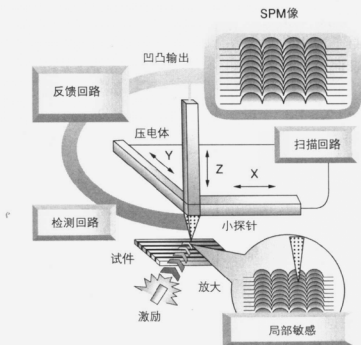
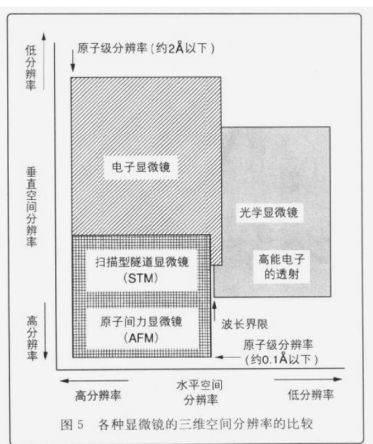
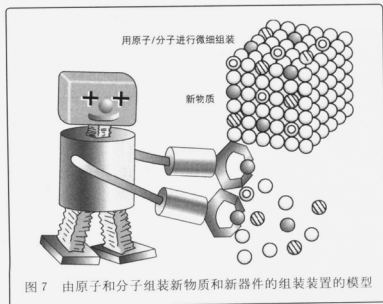
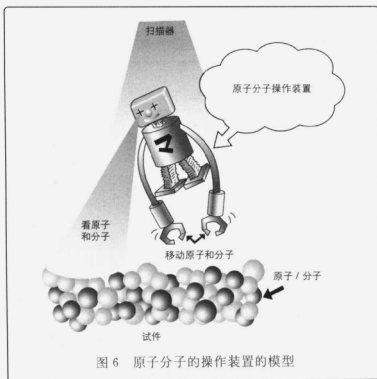


图4 扫描型探针显微镜的模型

有原子级分辨率,电子显微镜仅在水平方向,具有二维的原子级分辨率,不具有三维的原子级分辨率。



AFM 和 STM 不仅是具有三维的原子级分辨率的显微镜,而且也是测量隧道电流和原子间力的测量装置,进一步也是图 6 所示的原子和分子的操作装置和如图 7 所示由原子和分子组装新物质和新器件的组装装置。即以 AFM 和 STM 为代表的 SPM 作为开辟微型化达到极限的 21 世纪的原子/分子科学技术的新时代的观察,评价,分析,控制,操作以及组装一个一个原子/分子的微细组装技术,有望成为微型化达到极限的 21 世纪的产业和科学的基础。



纳米振动子

——小振动子感知纳米世界

东京大学生产技术研究所

川胜 英树



制作纳米级的非常小的振动子。其大小为一边只有数十纳米到数百纳米程度。就是这样小的振动子,仅给它粘附原子和分子就会感觉变重其频率降低,这样就可以作为频率的变化抓住微弱力。另外,如果紧密地排列数百万个纳米振动子,就可以用一个一个的振动子软接受克级的质量,这样一个振动子平均就仅负担 nN 级的力。这就像 100 万人抬轿子。用这种纳米轿子,就有可能实现在每个摆动点不出现磨损的无磨损摆动。

如果用弹簧支撑具有质量的物体,就会产生振动子。图 1 是其最简单的例子。质量 m 和弹簧常数 k 一经决定,那么振动子的固有振动频率 f 也就确定了。如果质量 m 变大或弹簧常数 k 变小,则固有振动频率 f 变小。这是我们日常所经验的。例如当许多人乘小轿车,则能体感到固有振动频率 f 降低。那么,要产生对小质量有意义的频率变化,应该怎么办呢? 回答可以说是减小振动子自身的质量和弹簧常数。例如,即使 5 人乘大型公共汽车,固有振动频率的变化也不显著,但如果乘小轿车,其差别就很明显。为了能感觉到原子和分子级的质量变化,其振动子必须相当小。

这里,如果将关于质量的话题转移到关于力的话题,那么实际上使用振动子不仅能测量质量变化也可以测量力梯度。这里,所谓力梯度是指衡量不同场所的力的差别程度的尺度。在两个磁铁相对配置

的场合,磁铁挨的越近相互的作用力就急剧地变大。这种力随场所的

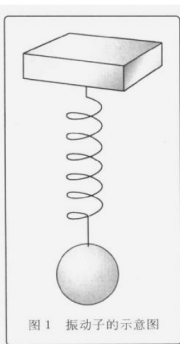


图1 振动子的示意图

变化就是力梯度。那么,考虑如图2所示,将一个磁铁固定在振动子的质量上,而将另一个磁铁拿到其近处的情况。那么,振动子的周期如何随第2个磁铁的N极和S极的方向的变化而变化呢?答案是“磁铁互相吸引时固有振动频率增加,反之则下降”。这是一对磁铁起着眼睛看不见的弹簧的作用,能使有效弹簧常数发生变化的缘故。在提高其力的检测灵敏度上,同样使用小振动子也是有效的。

除了灵敏度,还有使振动子小的优点。这就是快速提高振动子的频率有可能捕捉到快速现象这一点。振动子的质量是其体积起作用。如果将其大小降低到千分之一,质量就变成十亿分之一,其结果导致频率急剧提高,于是用单纯的

由弹簧和质量构成的单纯机械系统使得迄今只有在电气和光学世界才能达到的GHz现象的观测成为可能。

我们想在小学生时代,大家都有制作明矾和食盐结晶的经验。由于原子排列的有规则,形成了整齐的形状。在制作纳米振动子时,也应用了这种结晶性。不过,不是像制作食盐的结晶那样使结晶生长,而是将单晶硅板作为母材通过顺序选择蚀刻面露出结晶面制作3维结构物。图3给出了该例。所有的面都是由结晶面构成的。由于形状是由结晶性决定的,所以这种制法适合于纳米级的振动子的制作。

“越小越容易坏”这种感觉是我们日常生活的体会,不过如果再进一步变小,反而能实现强韧的东西。这是由于导致龟裂的缺陷变少和变形变小的缘故。例如,对于窗户玻璃碰到石头就容易破,可以举出如果使其像玻璃纤维那样细那么就成为柔软的绵的例子。图4是使得纳米振动子在扫描电子显微镜中发生变形的情况。实际上能看到使其柔软而变强韧的。

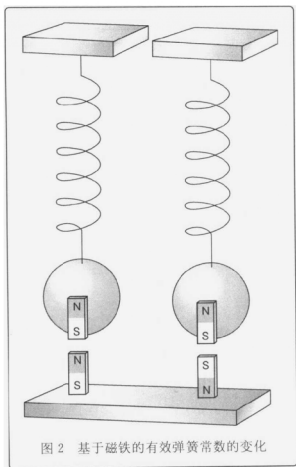


图 2 基于磁铁的有效弹簧常数的变化

133

实际的使用方法如下。

1) 高灵敏度原子间力显微镜

如图 5 所示,用带有探针的振动子无接触描固体试件的表面。一边作为频率变化感知探针尖端和试件间作用的原子间力和磁力等力,一边能实现原子级的可视化。另外,如果在探针和试件间进行质量的交换,那么作为频率变化也可以检测出这种交换。其一个目标是实现感知只有一个原子的质量变化,实现的关键是这种小振动子。

2) 使用 100 万个振动子的同时测量和加工

如果能用 100 万根探针进行试件的观察和加工或进行分子水平的试件拉伸试验,那么相对于迄今用 1 根探针进行若干遍的相同试验

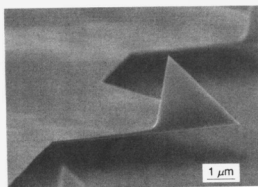
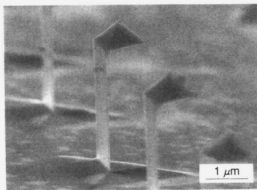
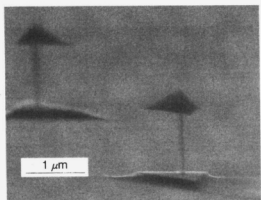


图3 纳米振动子示例

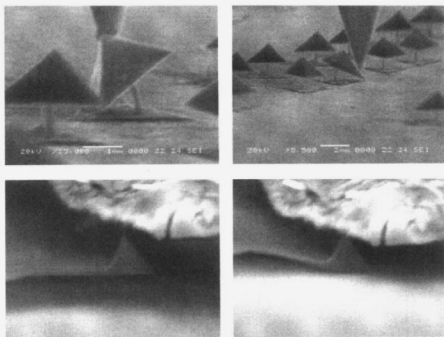
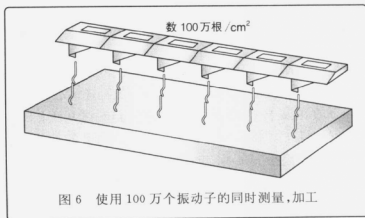
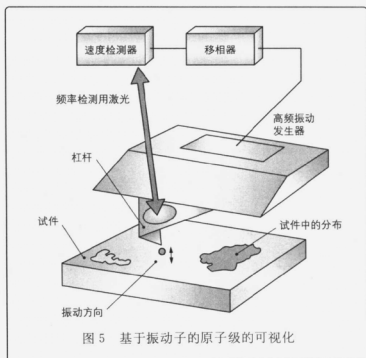


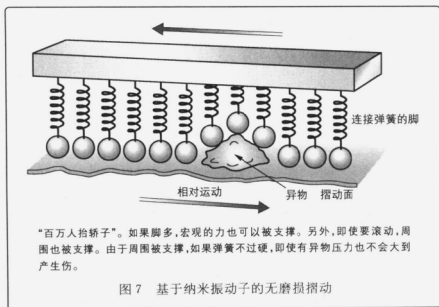
图 4 强韧的纳米

来进行数据的积累,它能大大提高时间效率。用 1 根探针虽也能解读原子级现象,但有的情况是如图 6 那样采用人海战术是有效的。直方图的获取和加工是其一例。

3) 无磨损摆动

使用结晶性的制作法,已经能在一平方厘米的芯片上制作 100 万个弹簧。由于这种芯片的质量只有 0.1 g,假如将该芯片如图 7 所示那样弹簧朝下放在桌子上,那么每个弹簧仅需支撑 0.1 g 的 100 万分之 1 的自重就可以了。该力相当于 nN 级。据迄今的使用扫描型力显微镜的摩擦和磨损的研究报告,如果不超过 100 nN 就不会发生磨损,所以如果采用 100 万个弹簧支撑就能不用主动控制每个摆动点的力而制作出无磨损状态。可以说这就是和通过追溯纳米级的现象制作出宏观功能的纳米技术的基础相联系的产物,期待着今后得到更大的发展。





获得所有物质的界面纳米结构的中子反射率法

京都大学工学研究科 松冈 秀树, 高能机构 KNS 古坂 道弘
名古屋大学工学研究科 松下 裕秀, 东京大学物性研究所 柴山 充弘
九州大学有机化学基础研究中心 高原 淳
东北大学理学研究科 武田 全康, 京都大学原子炉实验所 田崎 诚司
高能机构 KNS 鸟饲 直也, 滋贺县立大学工学部 山冈 仁史

已经
实用化

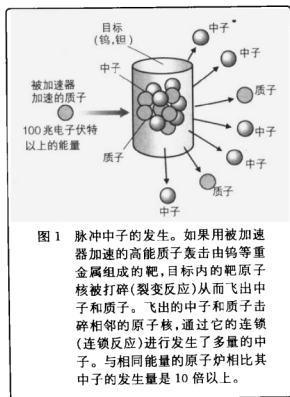
通过使用脉冲中子测定中子反射率的方法,能够以纳米尺度有时甚至至纳米以下的尺度测定固体和液体表面、固体/固体以及固/液、液/液界面等所有物质的表面·界面结构。所获得的信息可以活用于物理和化学等基础科学以及高分子和磁性体等物质科学、电子学、生物技术和医学科学等领域。

物质和物质互相接触的部分叫做界面。当其中的一种物质为气体时,其界面称为表面。是物质就一定有表面·界面。存在于表面·界面的分子具有与物质内部的分子不同的性质和举动。知道它不仅对基础科学重要,而且对各种各样的材料的开发也是重要的信息。现在通过中子反射率测定已能完全掌握界面处分子级的纳米结构信息。

中子是通过用加速到极端高速的质子轰击重金属目标产生的。由于是以非常高的能量进行轰击,目标分子像图 1 那样被破坏而构成原子的中子从中飞出来。由于是呈每轰击一次脉冲状飞出中子,所以叫做脉冲中子。一个脉冲含有多个中子,各自具有不同的波长。中子是粒子性很强的波动,由于波长依存于中子的飞行速度,所以可以通过测量中子到检测器的飞行时间来分开中子各自的波长(飞行时间法:图 2)。

一般来说,当电磁波碰到物质的表面时,一部分反射,另一部分折射

进入其中。由可视光在玻璃表面和毛玻璃表面被反射的情况可知,如果表面光滑则反射好,反之,如果表面粗糙则不太反射。中子也具有相同的举动,不过,由于中子的波长为纳米级,纳米级的粗糙不平就起作用了。



另外,如果基板表面有薄膜,就有膜上反射的中子和膜下反射的中子两种反射光。如图 2 所示,由于这两部分光存在光路差,所以反射波的相位不同。由在 X 射线结晶学中所学过的“Bragg 的公式”可知,如果该光路差为波长的整数倍则相位差变强,如果该光路差为波长的半整数倍则相位差变弱。因此,如果在某个角度反射含有各种各样的波长的中子,则强波长和弱波长交替出现。如果用图表表示,就是纹模样的数据。这叫做柯西赫夫林基(キーシツヒプリンジ)。由该纹模样和粗糙不平的反射状况就能解析表面的纳米结构。

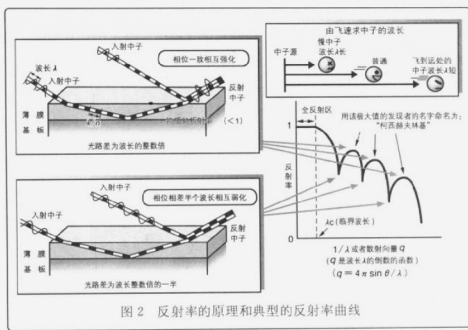
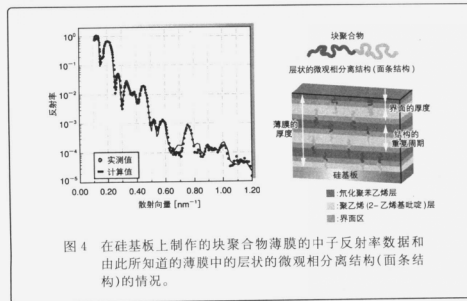
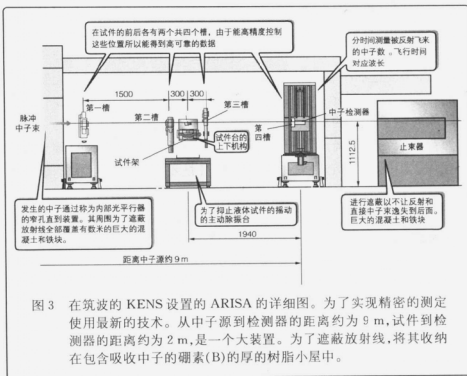


图2 反射率的原理和典型的反射率曲线

现在,在日本筑波的高能加速器研究机构有两台使用中子的反射率装置,分别叫做 PORE 和 ARISA。这里作为例子,图 3 给出了 ARISA 的图面。由于需要以 1° 以下的小角度将中子照射到试件表面,所以在缝隙和试件的位置和角度的控制中使用了最高的技术。

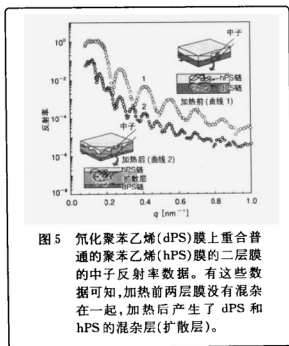
高分子(塑料)是用来开发各种东西的我们身边的材料原料。虽然高分子不混合的组合比较多,但能够将不混合的高分子 A 和高分子 B 相连制成一条高分子。这个高分子就叫做块聚合物。在这种高分子中,仅集中有 A 的区域和仅集中有 B 的区域是分离的。由于该区域具有比纳米稍大的尺度,所以叫做微相分离结构。虽然有各种各样的分离方法,但能制造图 4 所示的三明治式的层状面条结构。如果用中子反射测定它,由于有许多层,在各种位置会出现许多缘。如果进一步详细解析就可知道在层的界面有纳米级的厚度。A 和 B 并不是完全清晰分离的。

使用这种方法可以制造各种各样的复合材料。高分子可以大体上分为硬但易裂的高分子和像橡胶不裂但柔软易变形的高分子。如



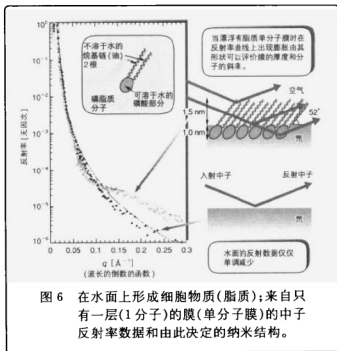
果用这两种高分子制造复合材料,就应该能制造出硬且不裂的高分子材料。界面的结构是左右这种材料的性质的重要因素。

如果重合两张高分子薄膜并提高温度,则由扩散现象高分子就互相扩散,在该过程中它们粘结成一体。不过用普通的手段不能知道扩散的程度。图5所示的是一边改变温度一边测量重合两张高分子膜的薄膜的中子反射的测量结果。每个高分子都是聚苯乙烯,但其中一方为普通的聚苯乙烯,另一方使用氘化聚苯乙烯。虽然这两种高分子具有几乎相同的性质,但对中子来说两者是不同的。X射线不能区别这两者。如果加温到高分子易于活动的温度以上,相互的界面互相混杂,中子反射中出现的峰的高度和位置将发生大的变化。通过解析它就可知道相互扩散层的厚度和扩散速度。

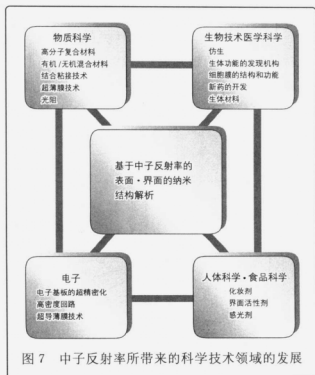


溶于水的分子和与水不调和但溶于油的物质结合的物质叫做两亲媒性物质。身边的例子是肥皂分子,在水中形成胶束,将身体和衣服上的油污取进胶束内,使得身体或衣服变得干净漂亮。这里的例子是称为脂质的物质,它不溶于水漂在水面上,形成有分子一层构成的

所谓单分子膜。脂质是成型细胞壁的物质,这种单分子膜成为细胞表面的模型。其厚度为纳米级,要想知道其微细结构是非常困难的,不过使用中子反射已经知道其微细结构,如图 6 所示。脂质分子有点儿倾斜。迄今为止,知道其结构的方法只有将其移到固体板上晾干后再调查的方法。就像干鱿鱼和鱿鱼生鱼片的大小和表面状态有较大的不同一样,脂质膜不同也是理所当然的。中子反射能够在漂浮在水面上的状态进行测定是其一大特长。



此外,中子反射也可应用于金属薄膜、磁性体膜以及陶瓷膜等的测量。如图 7 所示,中子反射率具有给所有的科学技术领域带来大发展的可能性。其对物质的穿透力非常强,甚至能研究埋在水面的界面,这也是中子的特长。中子反射率法是界面纳米技术的最大武器之一。



基于 X 射线衍射的塑料制品的高次结构解析

神戸大学工学部

西野 孝

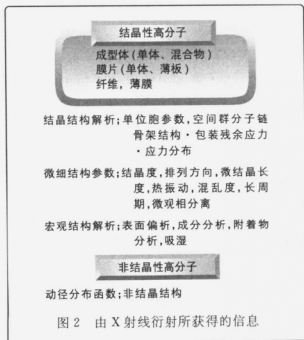
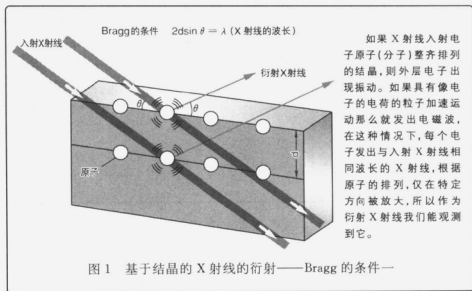
已经
实用化

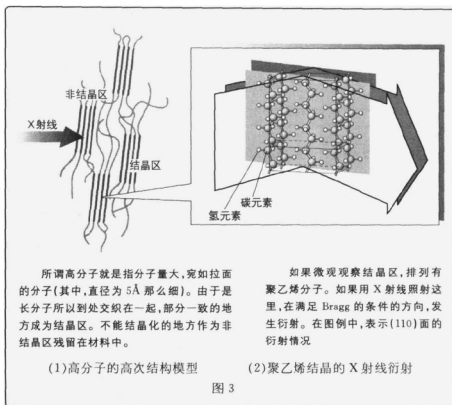
利用 X 射线衍射就可以看到塑料制品的各种各样的结构。如果知道了结构就可以弄清楚制品具有某种特征的原因。通过积累这些知识就可以得到如何做能给塑料添加新功能和高性能的指南。

如果用 X 射线照射材料,就会出现各种各样的现象,其中之一就是 X 射线衍射。X 射线一照射,材料中的原子就发生振动,于是原子发射出新的 X 射线。这样每个原子散射的 X 射线在满足 Bragg 条件的方向被放大,观察到就好像 X 射线发生了衍射。作为复习,图 1 给出了大专教科书上的 Bragg 条件。为了使得 X 射线发生衍射,另外,也需要原子是规则排列的,这样的区域叫做结晶。因此,通过调查衍射的 X 射线,反过来就可知道原子的排列状况。如果进一步进行更详细的观察,就能由 X 射线衍射获得图 2 所总结的各种信息。

我们的身边充斥着各种塑料制品。在超市中买的塑料袋是聚乙烯制的。我们现在面对的计算机液晶显示器的偏光膜是由聚乙烯醇制备的。这些塑料制品统称为高分子材料,是由场分子构成的。假定像金属和钻石那样原子整齐排列的话,就可以说是 100% 结晶。但高分子很少是这种情况。如图 3(1)所示,分子在有的地方结合紧密,而在有的地方则是乱七八糟。在结合紧密的地方,分子排列是有规则的且具有结晶的性质,另一方面,乱七八糟的地方则叫做非结晶区。根据这两者的比例和分子的方向,弹性率发生很大的变化。例如,聚乙

烯的弹性率的变化范围为 0.1 GPa—235 GPa, 高到 2 000 倍以上。

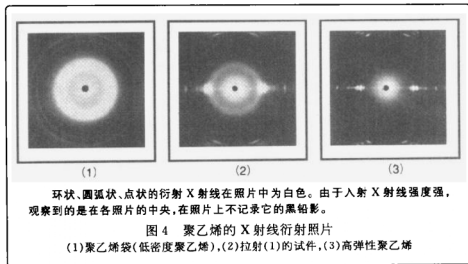




在图 3(2)中则给出了用 X 射线照射聚乙烯被衍射的情况。当然是在满足 Bragg 条件的方向发生 X 射线衍射。图 4 给出了由各种状态的聚乙烯衍射 X 射线的胶片。图 4(1)是聚乙烯袋的例子。观察到了同心圆状的衍射线(Debye-Scherrer 环),这意味着分子的方向是乱七八糟的。另外不仅有清晰的圆环,同时也观察到了模糊不清的圆环。这是来自非结晶区的散射的结果,叫做晕。这时通过比较 Debye-Scherrer 环的衍射强度和晕的衍射强度就可以知道该塑料制品的结晶区的比例(这叫做结晶度)。图中的示例的结晶度估计为 40%,是低密度聚乙烯。另一方面,当用手拉伸同一个制品时,在图 4(2)中,原来为圆环的部分变成了圆弧状。这不仅显示了宏观上的变形而且也显示了微观上分子朝着被拉伸的方向的情况。进一步,图 4(3)给出了高强度·高弹性聚乙烯的例子,衍射 X 射线由圆弧变成了点,进一步

也消失了。这些都意味着聚乙烯分子完全向同一个方向排列,结晶度几乎为 100%。从聚乙烯袋的柔软状态是很难想像得到的,在这种材料中诞生了呈现超过铁的弹性率和强度的聚乙烯。

如果用 X 射线照射塑料制品,如图 1 所示,X 射线侵入进了材料

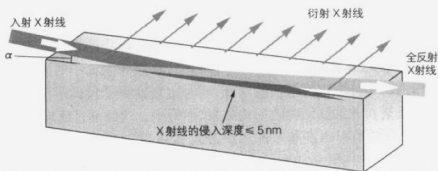


环状、圆弧状、点状的衍射 X 射线在照片中为白色。由于入射 X 射线强度高,观察到的是在各照片的中央,在照片上不记录它的黑铅影。

图 4 聚乙烯的 X 射线衍射照片

(1) 聚乙烯袋(低密度聚乙烯), (2) 拉伸(1)的试件, (3) 高弹性聚乙烯

斜角入射 X 射线衍射



如果使 X 射线对材料表面的入射角度小的话,在材料表面 X 射线全反射。由于这时 X 射线作为波,仅侵入表面内部一点点,来自极表面的衍射成为可能。

图 5 斜角入射 X 射线衍射

内部。其理由是这些高分子材料主要是由碳元素和氢元素等轻元素构成的。因此,通常的 X 射线衍射能得到关于制品全体的结构的平均信息。不过,如果几乎接近材料表面入射 X 射线,就能抓住来自表面附近的原子的衍射 X 射线。进一步,像图 5 所示的那样,如果使 X 射线和材料表面的入射角度小的话,最终 X 射线被表面全反射,这时就能解析距离表面数纳米的区域的结构。这种 X 射线衍射法叫做斜角入射 X 射线衍射法。图中 α 表示 X 射线的入射角,实际中取 $\alpha < 0.1^\circ$ 。

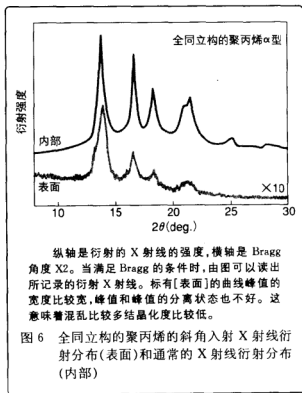


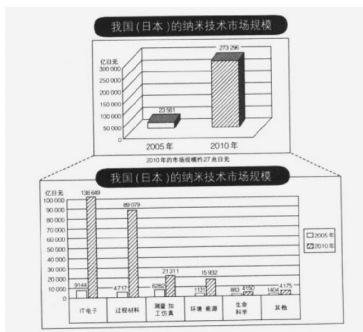
图 6 是应用于全同立构聚丙烯的示例。图中标记“内部”的曲线是像图 1 那样测定的情况,“表面”的曲线是用斜角入射 X 射线衍射法测定时的衍射分布。观察到了许多满足 Bragg 条件的衍射线。由所出现的这些情况可知聚丙烯有叫做 α 型的结晶系。进一步,与内部相比,表面的分布比较散漫。它意味着表面的结晶度比较低,其结构比较混乱。另外,也可以知道还残余有成型时的应变所产生的应力。最

近已经能用过去被认为是内部分析法的 X 射线衍射法来进行塑料制品的表面·界面的结构解析了,此外,通过使用同步加速放射光将入射束聚焦在数微米,进行精密定位的结构解析已经成为可能,即通过利用 X 射线衍射能获得如图 2 所示的丰富信息。通过它能够给塑料增添想不到的新功能和高性能。

纳米技术的适时实用化是关键

在日本政府 2000 年 3 月的内阁会议所决定的《第 2 期科学技术基本规划》中,将“纳米技术·材料”确定为研究开发的重点领域之一。日本经团联产业技术委员会据此总结概括出了《纳米技术开创未来社会》(n-plan)报告。

在该报告中,用图表给出了所预测的 5—10 年后日本的纳米技术市场规模以及每个相关领域各自的市场规模(图)。



图引自(社)经济团体联合会资料(根据日立综合研究所的估算)

图中所示的数据是已经在报纸等媒体上所发表的基于三菱综研和日本经济新闻社的共同调查的纳米技术的市场预测数据(其中,仅 2010 年的高密度存储用磁材料的预测值为 9 兆 5813 亿日元,如果加

上分子电子材料、量子器件、光存储器下一代超存储器等总共会超过10兆日元)。与此相比较,经团联所作的2010年的市场预测规模是27兆日元(三菱综研和日本经济新闻社的共同调查的预测数字是19兆1133亿日元)。日本1999年度汽车产业的市场规模是39兆日元,2000年度电子产业的市场规模是26兆日元,即使与这两个数字相比也是非常大的数字,由此不难看出对纳米技术所寄予的期待有多大。

不过,这个数字完全取决于现在研究开发的纳米技术今后在各产业界的适时实用化的程度和水平。在以IT、电子为首的生物、材料、加工等各领域,纳米技术以什么样的形式实用化和产业化是最大的关键。

虽说也许无论怎样摆弄这种10年后的数据也没有多大意义,不过如果附带地看一下相关领域的纳米市场中的电子领域,2010年的数字为7兆6600亿日元,与其他领域相比也是一个非常大的数字。即使是刚才的三菱综研的估算,该领域的数字也超过了10兆日元。如果看一下这几年电子领域的动向就会觉得好像没错,确实如此。那么是否可以说纳米技术的目标就定位于电子领域呢?

与此同时,广为关注得是横贯迄今为止纵向划分的技术领域的纳米技术10年后将如何改变该市场动向数字。从关于本书的各部分的摘要中所介绍的技术的实用化时期(划分为已经实用化,5年以内,5—10年,10年以上)的问卷调查也可以知道,有达到已经实用化的领域,10年、20年到出成果需要相当长时间的纳米技术也不少。这种不明朗的地方也许正是纳米世界的技术开发的今日使命。

不管怎样,纳米技术是日本恢复“技术立国日本”的资格的牵引技术,是蕴藏着无限可能性的技术。我们期待着纳米技术的成果早日实现向各产业的技术转移和开辟新产业。

(TI)

Industrial Development



第四章 不同产业中的 纳米技术

许多人虽然知道纳米技术这一术语,但不知道使用它实际能干什么。进一步,又有多少人亲身体验到了纳米技术已经进入到了我们的生活中呢?现在是仅仅通用品已经不能形成产业的时代,可以预计纳米级控制的高附加值产品以强烈的冲击波席卷市场的日子即将来临,且一部分已经开始了。不过这不仅仅是在实验室完成技术,而且是将其顺利产业化后的结果。那个国家若执其牛耳,今后产业的分布将会发生很大的变化。这里介绍使用纳米技术能够干什么,将会产生什么以及每个产业中最先进的应用事例。

电子信息通信

半导体纳米过程

——以无掩模纳米制版技术为中心

关西学院大学 理学部

金子 忠昭

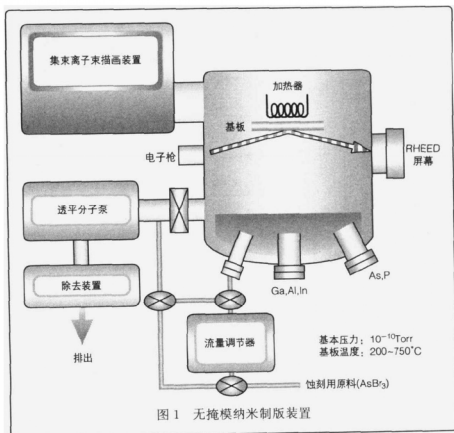
已经
实用化

在半导体基板上用离子束直接描画超微细模式改质表面,由能够控制原子层的干式腐蚀法,在纳米区域使得三维加工成为可能的技术就是无掩模制版。

随着近年半导体器件的飞速高功能化,开发纳米域的微细加工技术就显得愈来愈重要了。其核心是在半导体基板上描画超微细模式的制版技术。原来使用的是光刻技术。它是用一束光通过一个可重复使用的具有可透光微细模式的掩模版,照射到涂敷在半导体基片上的一薄层光敏材料上,那么根据照相显像和曝光原理,半导体基片上的一薄层光敏材料上,就会出现掩模版的模式。不过,这种复制模式的方法的微细化的限度由于受曝光时所用的波长、掩模版的模式的制作精度以及光敏材料的解像度的制约,可以想像实现纳米域的超微细加工是非常困难的。解决这些问题的一种办法是不要掩模版即不要作为曝光源的光,直接在半导体上描刻模式的无掩模制版技术。

所谓无掩模制版是指用聚焦在数十纳米以下的电子束、离子束描涂有光敏材料的半导体基片表面,直接描画模式。模式的线宽取决于束的大小。如果要得到更微细加工,可以考虑使用蚀刻范围窄细的

离子束,由于伴随着蚀刻的同时也会损伤基片,为了避免这一点,迄今主要使用电子束。一旦描好模式,就使用其他处理技术将它腐蚀掉,并在此处粘贴薄膜。由于是纳米加工,能在纳米级控制这些过程的技术将是非常重要的。即使对于腐蚀技术,也不是将重点放在过去的快速剔除上,而是在具有和薄膜生长同等的控制性和能够在原子级控制依存的平坦性和方向的剔除量的技术上。此外,作为更高效和精密的纳米加工技术,提出了代替光敏材料,利用半导体基片表面上自然形成的氧化膜,直接描画模式的方法。实际上,用电子束照射的情况,虽然其功能还不够充分,但由于不用器件结构不需要的光敏材料腐蚀完成后,能立即生长器件必需的材料薄膜。这就为高效制作器件提供了很大的可能性。



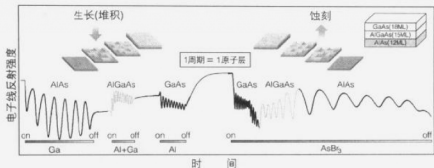


图2 原子层蚀刻的功能(单原子单位级的膜厚控制)

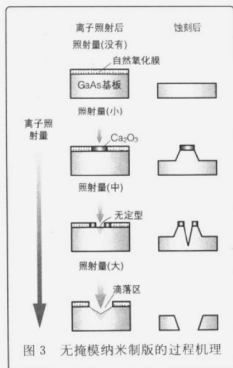
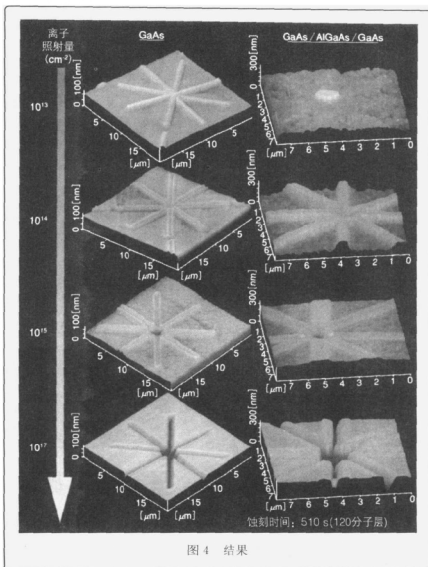


图3 无掩模纳米制版的过程机理

在上述背景下,呈现出新的可能性的方法就是现在叙述的无掩模制版。下面作为一个例子对半导体镓砷(GaAs)的情况予以说明。首先利用图1所示的装置,用镓(Ga)离子束在均匀地吸附在整个GaAs基片上的自然氧化膜上直接描画超微细模式,仅仅改质改区域;然后,



通过 AsBr_3 的直接照射,应用以一层为单位精密去除 GaAs 基片表面的原子的腐蚀法。这时,改变离子束照射的条件,像图 3 当照射量少时自然氧化膜改质为 GaAs 半导体的良质绝缘层 Ga_2O_3 ;当照射量多时,自然氧化膜被去除掉,进一步,基片本身一边受损伤,一边一部分改质为非结晶;在中间照射的条件下,只有照射区是 Ga_2O_3 ,中央部分

被改质为非结晶,能够产生比束径还小的非结晶区。作为接下来的过程,是在使得自然氧化膜发生热剥离的高温下进行原子层腐蚀,这样一来,正如图4所示,只有被改质为 Ga_2O_3 的区域没有被腐蚀,出现了凸状形状,而被改质为非结晶的损伤区域首先被完全腐蚀掉了,出现了凹状形状。这些结构不仅具有原子水平的平坦性和通过改变描画的方向和腐蚀的温度,就能像图5所示垂直、斜面和任意地控制侧面的形状,而且通过使线条交叉仅在重叠部分制作凸型或凹型也是可能的。这样,正如图6所示,由于能够通过一次处理,高精度地制作具有包含绝缘膜的多段高低差、复杂且超微细的形状,所以期望它的早日实现能大幅度地缩短加工时间,且出现一揽子形成具有复杂结构的新半导体器件的纳米工厂。今后,期待进一步扩大该方法适用的材料范围和出现在无损伤超微细加工的基片上使用量子点、量子细线的高速电子器件以及它在希望的新功能的通信用半导体激光中的应用。

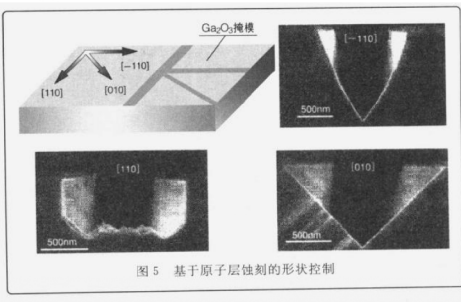
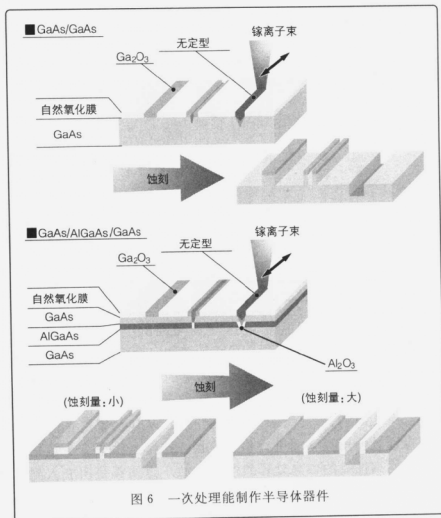


图5 基于原子层蚀刻的形状控制



电子信息通信

半导体纳米器件

——用少的电力传送多的信息

NTT 物性科学基础研究所

高桥 庸夫



使用高功能的终端,在任意的地点都能够进行信息通信的时代即将来临。在这个时代,使用高功能的集成电路的半导体纳米器件是必不可少的。这里就作为纳米器件代表的单电子器件,介绍它的工作原理、现状和发展情况,并进一步概述有希望的新功能。

现在个人电脑、手提终端正在得到普及,从包括家庭在内的任意地点可以通过使用互联网进行信息交换。这都是由于有了包括个人电脑在内的高性能的信息处理终端的缘故。这些都是由嵌入到各自的装置中的 1 cm^2 的大规模集成电路半导体芯片完成的。所谓大规模集成电路是指由在半导体表面制作的微细元件和连接这些元件的线所组成的许多电子线路的集合。即通过电子的流动,关闭开关,由此,新的电子流动,下一个开关动作,这样就能进行各种各样的处理。到 2001 年为止,作为通用品,正在使用的是集成有约 4000 万个晶体管的集成电路。

纳米技术的目的是使能集成在这么小的芯片上的晶体管数有一个飞跃的增加。其核心技术当然是制作更小的晶体管,此外就是使动作所需的电子数少。现在的大规模集成电路在一次的动作中,平均一个晶体管有约 10 万个电子在流动。正如图 2 的模式图所示,它是通

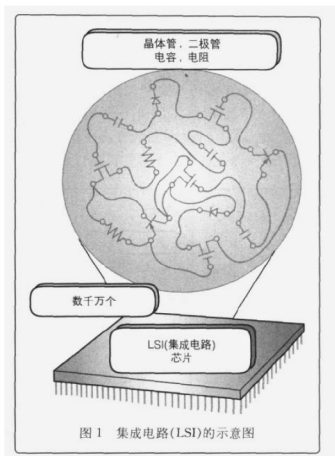
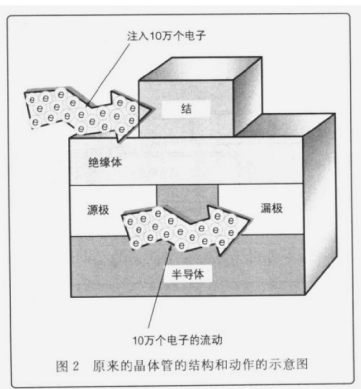


图1 集成电路(LSI)的示意图

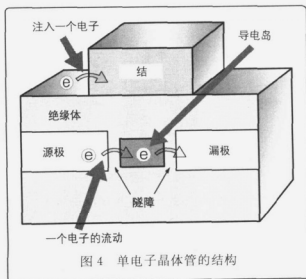
过让 10 万个电子流进结电极来控制源电极和漏电极间的 10 万个电子的流动的,将它称为电开关,一秒钟可以达到 10 亿次以上的动作次数。虽然电子非常小,但考虑到一秒钟要动作 10 亿次且每次动作使 10 万个电子流动,那么所消耗的电力也是非常大的,见图 3。

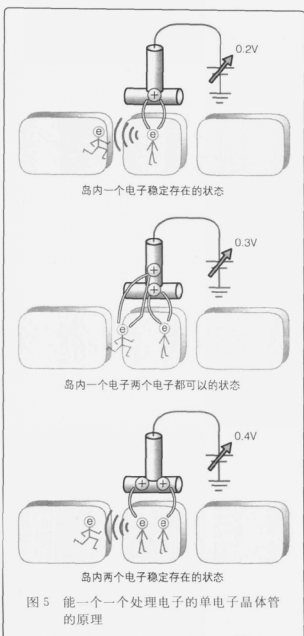
最终目标的器件是只有一个电子动作的器件。使用纳米技术的单电子晶体管可以实现该目标。其每次动作仅把一个电子取进箱里,然后进行转移。其结构如图 4 所示,在输入和输出电极之间插入了一个导电岛。由于电子带负电荷,首先进入一个电子,然后如果再加入一个电子,由于负负电荷相互排斥,电子就放不进去了。如果岛小的话,那么上面只能稳定地存在可数的几个电子,并且会发生即使一个

也不能增减的现象。不过,如果给岛上的结电极加正电压,由于电子为负,被结电极的正电荷所吸引变得容易进入岛上,电子只增加一个,并稳定下来。例如,虽然当结电压为 0 V 时,岛上的电子数稳定在 0 个,不过,如图 5 所示,如果加正 0.2 V 的结电压,岛上的电子增加到一个,如果加正 0.4 V 的结电压,岛上的电子变成两个。由于能够根据加在结电极上的电压以一个为单位改变岛上的电子数,这样,使用这种器件就可以一个一个地控制电子让它流动。

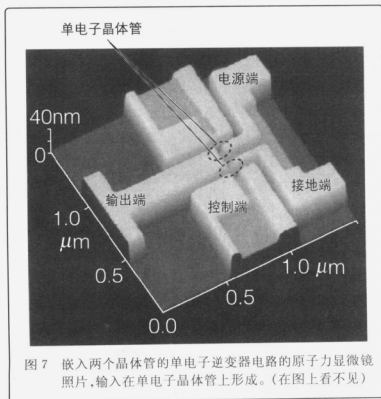
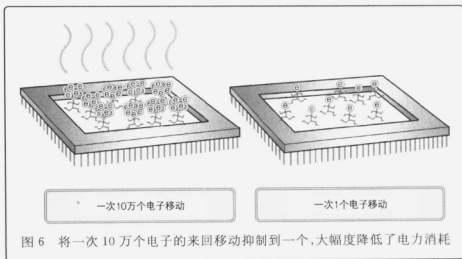


由于所用的电子数一下子从 10 万个减到了 1 个,所消耗的电力也最终能降低到原来的约十万分之一。从消耗的电力少这一点上来看,可以说这是划时代的器件。不过为了使得一个一个地控制电子成为可能,必须制作电子和电子间的排斥力能充分起作用的纳米级的小岛,的确可以说,这是纳米技术制作出的最终电子器件。实际上这样的器件已经制作出来了,虽然功能还比较简单,但制作计算机所需的





基本动作已经得到了确认。图7是使用这种单电子晶体管的逆变器电路的原子力显微镜图像。所埋入的单电子晶体管的大小约10 nm,



即使使用原子力显微镜也是看不见的。虽然逆变电路仅仅具有翻转输入信号并输出的功能,不过以它为基础可以制作出计算机所需的各种电路。实际上进行加法运算的电路也已得到了确认。图7的电路是用单电子晶体管替换掉原来的晶体管的一例,单电子晶体管的动作和原来的晶体管不一样,即使一个就可以具有原来的晶体管10个的功能。虽然单电子大规模集成电路的开发还需要解决许多技术课题,不过可以认为,根据现在纳米技术的迅速进步,可以认为它必将成为环保的、高功能的、并构成信息化社会基础的器件。

量子点

——一个控制电子的纳米器件的功能块

东芝研究开发中心

黑部 笃



仅仅收纳几个电子的量子点和半导体内电子自由运动的举动有比较大的差异。巧妙地利用量子点来开发在工业上有用的电子器件和半导体激光器的研究正在世界范围内展开。最近,面向实现量子计算机和量子密码通信等器件的研究也已经开始。

量子点也称为量子箱。这是由于它是指其大小仅能收纳几个电子的容器的缘故。封闭在量子点中的电子和在固体中自由运动的电子,其举动有比较大的差异,导致材料的电气或光学性质发生变化。在小的固体上发现的这样的特殊现象以 1962 年久保亮五进行的关于金属微粒子的理论研究为开端。在久保理论中,电子所能取到的能量能级本质上是隔三差两的(离散的)。之后 1975 年前后,东京大学的榊裕之教授提出利用量子点高性能化半导体器件的设想。之后有许多研究者加入到了这个研究行列,现在研究开发正在顺利进行中。

根据量子力学理论,电子既是粒子同时也具有波的性质。引起量子点中的能量能级化的主要原因如图 1 所示大体上可以分为两个。一个是由于电子的波动性,另一个是由于电子的排斥力。

两端固定的弦的振动只能容许以两端为节点的振动。源于波动

性的能量能级的离散化的情况也和它相同,如果把电子封闭在量子点中,只能容许离散型的振动即离散的能量。由于量子点的尺寸愈小离散能级间的能量间隔(ΔE)就愈大,所以将这种效应称为量子尺度效应。虽然和材料有关,但在 10 nm 以下时,效应变得显著,即使在室温下也可以观察到该效应。

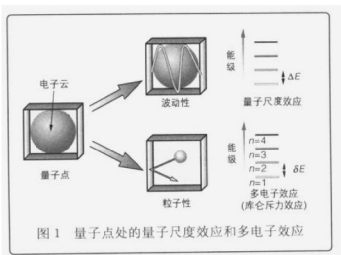
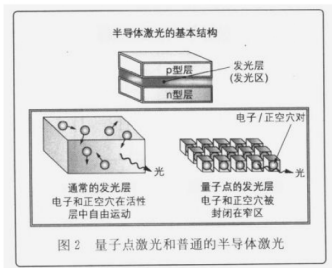


图1 量子点处的量子尺度效应和多电子效应

下面说明源于电子间的排斥力的能量能级的离散性。现在假定第一个电子已经封闭在量子点中。然后给量子点内追加第二个电子,由于受到已在量子点中的电子的排斥力的作用,如果没有高的能量不能容纳第二个电子。这时的能量差有限(δE),能量能级变成离散的。这无非是由于电子所具有的电荷为常数,且电子具有一个、两个可数的粒子性的缘故。电子的排斥力效应由于是多电子时开始出现的效应,所以称为多电子效应。与一个电子发生的现象形成了对照。一般地量子尺度效应和多电子效应同时出现。根据构成量子点的材料系和所关注的物理现象的不同,支配效应也不同。

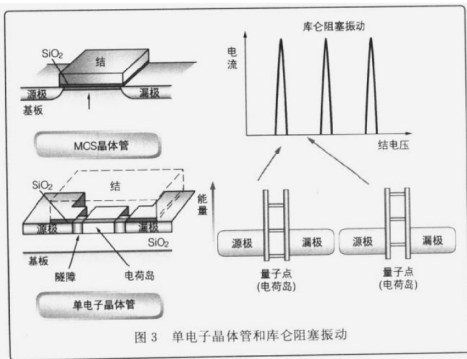
那么,如何将该效应应用到半导体器件中去呢? 利用量子尺度效应的有代表性的器件有发光器件。在发光器件中,有一个发光区,正如图 2 所示,电子和空穴相碰撞发生反应变成光。这个过程叫做再发光结合。如果发光区大,由于电子和空穴可以自由运动,相互很难碰

撞,发光再结合的概率变小。不过在量子点中,由于电子和空穴占据相同的空间,变得容易再结合从而发光效率也变大。结果就能实现低功耗的器件。不过由于在量子点中一次只有一对电子和空穴再结合,所以需要制作许多的量子点。并且所有量子点的大小必须相同。其原因是根据图 1 所说明的量子尺度效应,量子点的发光能量依存于点的大小。现在量子点激光还没有实用化的一个原因就在于量子点还不够充分均匀。



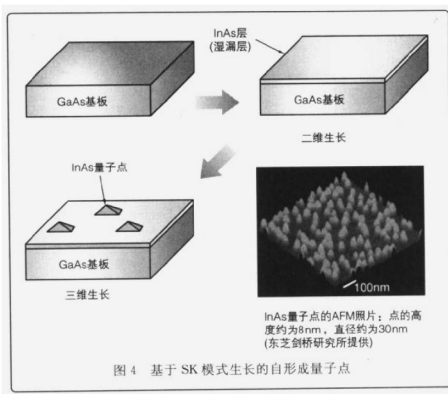
在量子器件的应用中,以单电子晶体管为代表,它利用多电子效应。如图 3 所示,其基本构成和通常的 MOS 晶体管相同,源极和漏极之间以隧障为媒介,存在量子点。如果一个电子从源极进入漏极,由图 1 所说明的量子尺度效应,点中存在的库仑排斥力使得下一个电子进不去,电流被切断,将它称为库仑阻塞。为了说明这件事,考虑使得点上静电结合结的电压发生变化的情况,如果给结加正电压,点内的能量能级发生变动,只有当射入点的电子的能量和离散能量相等时,有电流通过,结果电流像图 3 振动,该现象被称为库仑阻塞振动。根据该现象,由于有可能一个一个地控制电子,因此给它起名为单电子晶体管。通常的 MOS 晶体管有几万个电子进行开关,由于库仑阻塞仅需几个电子就行,实现了超低耗电的

元件。为了将它应用于实际的器件,点的大小必须充分小到纳米的数量级使 δE 足够大以便即使在室温下也能观察到库仑阻塞振动。还有由于该晶体管的特性和通常的 MOS 特性不同,提出了新的电路构成。为了构成大规模电路,必须把大小一样、充分小的量子点配置在任意的地方。如果点的附近有结晶缺陷,会出现电荷被陷入、陷阱的静电场使得库仑阻塞振动的相位发生变化的问题。盼望着单电子元件制备技术的进步和单电子元件缺陷补偿电路技术的进展。



量子点的制备方法有加工容器法(自上而下)和自己成形法(自下而上)两种。在量子点激光中,利用结晶生长时称为 SK 模式的生长条件,自己成形制作量子点。它利用了和基片格子常数不同的材料上薄膜生长时由于薄膜的内部应力降低,生长模式从二维变成了三维这一现象。另一方面,在自上而下法中,经常以 10 nm 薄的 SOI 层为出发点,横向借用大规模集成电路的微细加工技术的方法。图 5 给出了

一例,它是碱性系的蚀刻液使得自形成的 SOI 表面起伏,膜厚的地方成为量子点。用该方法制成的单电子晶体管室温下的动作得到了确认。



最近,量子计算或量子密码通信经常出现在报纸上,量子信息领域受到了关注。量子密码通信是将信息放在光子上,因此,发生一个光子,必将一个光子得到受光。由于量子点使得一个电子和一个空穴发生一个光子,可以考虑在这种光源中利用它。另外,把量子点配置在电传导通路的近旁,量子点的带电状态改变,也提出并实证了这种具有一个光子感度的受光器。

人们常说 21 世纪是量子的世纪。可以预测 20 世纪初叶发现的量子力学将进入工程应用的阶段。为了实现它,期待量子点发挥大的作用。

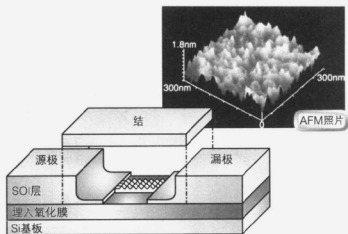


图5 通过表面起伏形成的量子点和单电子晶体管(引自:K. Uchida et al., Technical Digest of International Electron Devices Meeting, pp. 863—5, 2000.)

量子计算机

——超高速运算成为可能

NEC 基础研究所

曾根 纯一

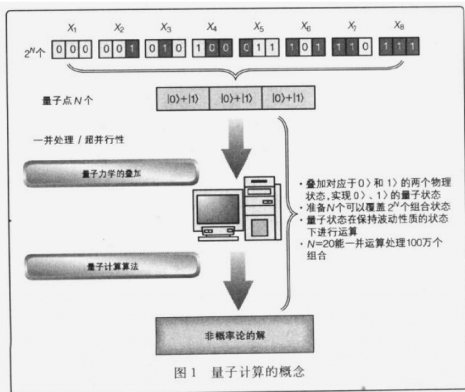


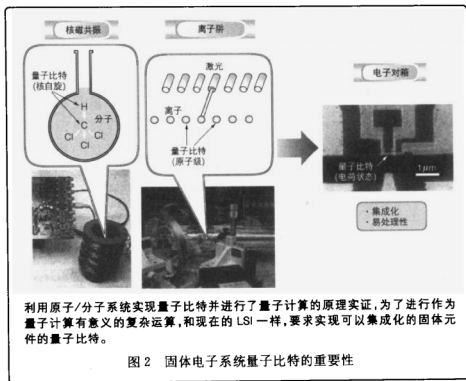
通过提出对量子计算机有效的几个算法,作为实际的物理系统实现量子计算机的研究已经开始。这里,介绍量子计算机的概念、超高速运算可能的物理根源以及作为物理系统实现运算电路迄今为止的尝试。

量子计算机的构想是诺贝尔物理学奖获得者费曼博士于 20 世纪 70 年代首先提出的。它是利用电子和素粒子等的量子力学的举动实现计算机运算。电子和原子的微观世界与我们日常生活的世界完全不同,量子力学的物理法则起支配作用。因此电子和原子既是粒子同时也具有波的性质。其结果是,电子作为波在空间上扩展,其运动也带有波动的性质。这称为量子力学举动。另外,电子和原子还具有电荷和自旋两种属性。自旋常常用来描述它们的旋转运动。例如电子进行右旋转或左旋转,其转动量由一定的物理量表示。电子和原子所具有的磁性与自旋这一物理量有密切的关系。量子计算机是革命性的想法。想像不来如何才能进行有效的运算,当时仅仅是提议而已。不过到了 1994 年,贝尔研究所的 Shor 提出了素数分解的具体算法,从此,许多研究者又重新关注量子计算机。现在的计算机需要几千年才能完成的数百位的素数分解,如果使用

该计算机,仅需数十秒就可完成。对于目前互联网通信中使用密码通信的安全性相关计算在实际时间内不可能完成,量子计算机技术在否定这种说法上给予了很大的影响。在推翻上述依据的意义上,该技术产生了很大的冲击。除此之外,量子计算机对从庞大的互联网的信息中筛选出所希望的信息的数据库检索和从众多的组合中找出最优解的运算也非常有效。可以想得到其性能将远远临驾于现有计算机之上。自 Shor 的开拓性工作以来,量子计算机的概念正在变成现实。实际上使用量子力学的物理系统、实现量子计算机的研究变得非常热门。

量子计算机巧妙地使用量子力学的原理进行运算。其原理之一是叠加原理(见图1)。现在的计算机使用运算单位为“0”和“1”的二进制数。量子计算机所用的运算单位称为量子比特,使用叠加“0”和“1”的物理状态,“1”是向下的状态,在量子力学上能实现叠加它们的状



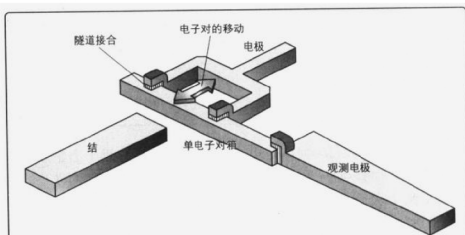


态。能实现叠加状态的理由是电子和素粒子等具有量子力学波动的性质的缘故。可以说一个叠加的状态同时包含“0”和“1”的状态。如果带入 N 个量子比特,由于分别包含“0”和“1”两个物理状态,所以可以表示 2^N 个物理状态。量子计算机能用 N 个叠加状态一下子处理包含 2^N 个物理状态的运算。当 N 大时,能一下子处理庞大的组合运算,这是量子计算机能进行超高速运算的理由。

用实际的物理系统实现量子计算机并不是一件容易的事情。课题是实际物理系统的量子比特的实现和集成化。为了实现量子比特,在运算结束前必须维持作为上述量子力学波的叠加状态。现在进展最好的是IBM的研究小组使用高分子材料的NMR实验,在该实验中实现了5—7个量子比特。这里,作为物理系统利用了高分子中特定的原子自旋。不过,为了进行有用的运算所需的量子比特数是1万,为了进行集成化,和现在的电子线路一样,最好用固体元件

来实现量子比特。用通常的固体元件长时间保持量子力学的性质是比较困难的。为使它成为可能,需要微观结构。这就是需要纳米技术的原因。

NEC 的研究小组已经率先实现了固体元件的量子比特的动作。通过 Josephson 接合制作了和外部电极结合的微小超导单一电子箱,通过使结发生作用,产生叠加量子状态,可以看到能自由地控制它,不过还只是一个量子比特的动作。从多个结合的量子比特的集成化,还有量子力学状态高寿命化这个大课题,到实现量子计算机还必须越过许多障碍。不过可以说量子力学从解释物理现象的理论工具确实实地进入了作为信息通信的新原理应用的新阶段。



在硅基板上使用铝电极试制了器件,利用极低温下发生的超导现象和单电子隧道现象实现了作为量子比特的动作。不加结电压时,单电子箱的电荷保持为零,没有过剩的电子对。相比之下,当外加特定的结电压时,注入一个过剩的电子对并稳定化。分别对应于 0 和 1 的物理状态。如果外加上述结电压的一半的电压,就实现了叠加 0 和 1 的新的量子状态。在该状态下,一个电子对出入隧道接合,周期地往来于 0 和 1 两个物理状态。在两者的中间点,如果切断结电压,就能实现 0 、 1 的量子状态。

图3 使用超导单电子对箱的固体量子比特元件

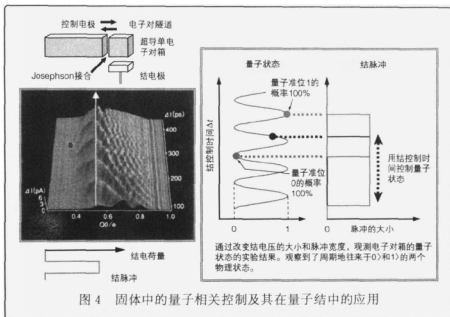


图4 固体中的量子相关控制及其在量子结中的应用

参考文献

- 1) P. W. Shor, Proceedings of the 35th Annual Symposium on the Foundations of Computer Science, edited by S. Goldwasser, p. 124, 1994.
- 2) N. A. Gershenfeld and I. L. Chuang, Science Vol. 275, p. 350, Jan. 17, 1997.
- 3) Y. Nakamura, Y. Pashkin, and J. S. Tsai, Nature 398, p. 786, 1999.

电子信息通信

量子瞬间移动

——实现终极密码化的不可思议的技术

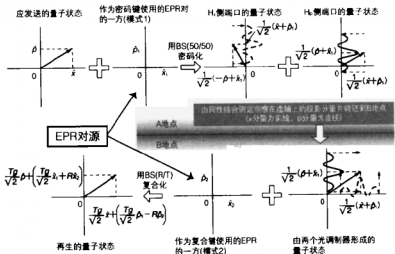
东京大学 研究生院
小林 孝嘉， 柳原 康生



利用量子力学的两个粒子间的不可思议的特性进行信息传送的方法就好像科幻中的意念感应，所以叫做量子意念(瞬间)移动。量子意念(瞬间)移动除了需要信息传送的忠实再现性的量子计算机和量子信息网外，对替代公开键密码的新密码技术的应用也寄予期待。

最近 IT(信息技术)这个词已是老少妇孺皆知。今后信息的质和量都将以爆炸式的急剧变革呈现在世人面前，无法预测今后的社会将会怎样。通过电子商务和电子信件通信，主页信息的活用等，变化程度之大，速度之快，可能导致电子信息犯罪和信息分割等深刻的社会问题。有人已指出了这一点。在这种情况下，期望量子信息可以给出某种解决办法。其中，据说实现 100% 安全的量子密码技术也包含量子意念(瞬间)移动这一不可思议的技术。

意念(瞬间)移动这个词在科幻中已经熟识，它是指将人和物瞬间移动到别的地方的方法，虽然难于知道到底该如何实现它，但还没有超出想像的范围。不过很清楚，如果考虑仅限于传送信息，利用量子级的不确定性，好像意念(瞬间)移动一样，瞬时传送是可能的。这是由美国 IBM 的研究者 C. H. Bennet 提出的。这两年，维也纳工学院和加州工学院的研究小组已进行了成功的实证。



在现已实验成功的使用光的量子瞬间移动中,转送光所具有的两个正交电场(或磁场)的强度。这些原本应该由麦克斯韦方程独立求解。在量子力学,给出这些物理量的算子不交换同时测定不可能。利用该例,转送侧为A地点,受信侧为B地点,应该转送的量子状态的物理量 $x + jp$, 相关的粒子对的物理量分别为 $x_1 + jp_1$ 和 $x_2 + jp_2$, 在A地点用半透明镜将转送的量子状态和相关粒子对的一方混合,用检测法检测各自的实部和虚部。假定各自的检测结果分别为 \hat{i}_x 和 \hat{i}_p , 则有

$$\hat{i}_x = \Im \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (j(x + jp) + (x_1 + jp_1)) \right] = \frac{1}{\sqrt{2}} (x + p_1) \quad (1)$$

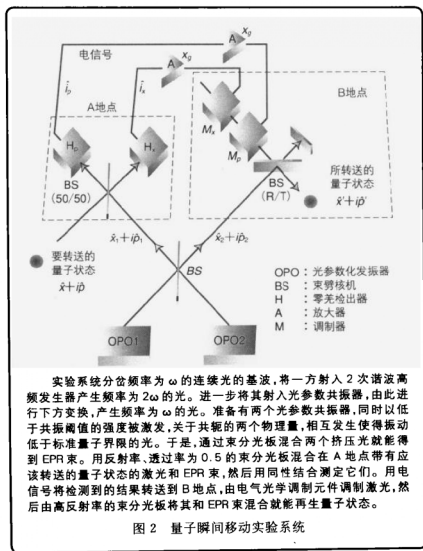
$$\hat{i}_p = \Im \left[\frac{1}{\sqrt{2}} ((x + jp) + j(x_1 + jp_1)) \right] = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 + p) \quad (2)$$

其中,半透明镜的透过率和反射率分别为 1/2。那么,可以通过电气和古典的光通信手段转送该信号,在B地点基于该信号调制激光,与相关的粒子对由半透透镜混合就能得到再生的信息。假定再生的量子状态为 $x' + jp'$, 那么,由式(1)和(2)有

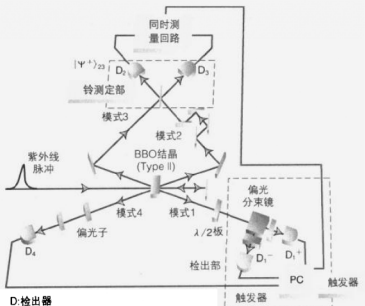
$$\begin{aligned} x' + jp' &= Tg(ix + ijp) + iR(x_2 + ip_2) \\ &= \frac{Tg}{\sqrt{2}} x + \left[\frac{Tg}{\sqrt{2}} p_1 - Rp_2 \right] + i \left[\frac{Tg}{\sqrt{2}} p + \left[\frac{Tg}{\sqrt{2}} x_1 + Rx_2 \right] \right] \quad (3) \end{aligned}$$

其中, T, R, g 分别表示半透透镜的透过率、反射率和信号对激光的调制率。若 $T + R = 1$, 那么, $x_1 = -x_2, p_1 = p_2, g = 1/T$, 且当 $T \rightarrow 0$ 时, 式(3)成为 $x + jp' \rightarrow x + jp$, 相当于开始时的量子状态被正确转送了。

图1 量子瞬间移动的量子状态的操作步骤



提起量子力学，它是描述分子以及以下尺度的微粒子的举动的科学。这种程度大小的物质具有粒子性和波动性这一不可思议的特征。处于多种可能性重叠状态的粒子是不确定的，不观测根本不知道，这是量子力学考虑问题的方法。也就是如果正确地决定量子的运动量，那么位置就不明确，相反如果正确地决定位置，那么运动量就不明确，不能同时决定两者（例如，电子射入二重缝隙，其哪一个都有可能通



D: 检出器

λ: 滤色镜

PC: 个人计算机

计算机进行 $|\Psi^+\rangle_{23}$ 的铃测定时，
只有在 D_4 中检测到光的时刻才检
出信号

铃基底

$$|\Psi^\pm\rangle_{23} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\leftrightarrow\rangle_2|\uparrow\rangle_3 \pm |\uparrow\rangle_2|\leftrightarrow\rangle_3)$$

$$|\Phi^\pm\rangle_{23} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\leftrightarrow\rangle_2|\leftrightarrow\rangle_3 \pm |\uparrow\rangle_2|\uparrow\rangle_3)$$

由上改写整个系统的状态

$$|\Psi_{1234}\rangle = \frac{1}{2}(|\leftrightarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2 - |\uparrow\rangle_1|\leftrightarrow\rangle_2) \times (|\leftrightarrow\rangle_3|\uparrow\rangle_4 - |\uparrow\rangle_3|\leftrightarrow\rangle_4)$$

有

$$\Rightarrow |\Psi_{1234}\rangle = \frac{1}{2}(|\Psi^+\rangle_{14}|\Psi^+\rangle_{23} + |\Psi^-\rangle_{14}|\Psi^-\rangle_{23} + |\Phi^+\rangle_{14}|\Phi^+\rangle_{23} + |\Phi^-\rangle_{14}|\Phi^-\rangle_{23})$$

观测铃基底的 $|\Psi^+\rangle_{23}$ 时，模式1,4变成了 $|\Psi^+\rangle_{14}$

$$|\Psi^-\rangle_{14} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\leftrightarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_4 - |\uparrow\rangle_1|\leftrightarrow\rangle_4)$$

模式1为 $|k\rangle$ 时，模式4为 $|l\rangle$ ，其逆也成立。用 $\lambda/2$ 板旋转它们，则负相关 \Rightarrow 转送状态

1997年因斯布鲁克大学的 Zeilinger 等和罗马大学的 Boschi 等独立地进行了量子状态的交换实验。实验利用脉冲光的高非线性效应，产生了2组与偏光相关的光子对。用状态的新基底的一个铃基底测定发生时刻不同的脉冲。通过将全系统的量子状态由模式1,2和模式3,4的直积变化为原来不相关的模式1,4和模式2,3的直积能够将想送的偏光状态由模式1转送为模式4。该实验只有模式2,3的量子对为铃基底 $|\Psi^+\rangle$ 时才转送量子状态，也是有条件的量子瞬间移动。

图3 量子交换实验系统

过,如果观测到通过其中一个缝隙,那么波动性就失去了),这叫做不确定性原理。即只能得出如果测定粒子的量子状态正交的两个共轭物理量,那么其偏差的积在某个值 h (普拉克常数) 以上这样模糊的结论。

量子力学的世界是一般常识不通用的不可思议的世界。由某种操作一次可以产生两个粒子。于是,这两个粒子途中只要不接受观测,不管何时,共享一个波动函数。这两个粒子不管相互间的距离如何,都共享一个函数,所以与距离无关,如果一方的特性被观测,那么另一方的粒子的特性也就决定了。

不过如果从物理学的观点看,就变成了以超光速传送信息,这就产生了矛盾。爱因斯坦、Podolsky、Rosen 三名物理学者为了攻克这个矛盾点,总结了题目为《EPR 矛盾》的论文。使得量子力学的创始人之一的波尔感到很为难,不过在其后的实验后期阶段,波尔的主张基本上得到了验证,虽然其理由现在也还不太不清楚,但该现象确实存在。这一点业已清楚。

这样如果活用与距离无关共享一个波动函数的两个粒子,进行信息传送的量子意念(瞬间)移动是可能的。那么其机制是什么呢?

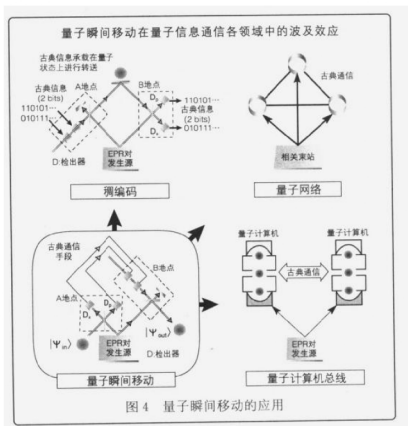
在 Bennet 提出的理论中,通过不能照原样传送信息的 EPR 实验内容的二段组合方法,如果利用与量子状态相关的某粒子以及避开测量量子信息这两方面都成立的话,便可成功地进行信息传送。

载有想发送的信息的粒子 A 分别有送信者(通常称为艾丽丝)和接收者(通常称为鲍布)两种。艾丽丝和鲍布之间交换粒子 1 时,观测粒子 A 的状态,不能进行传递。是因为观测使得其状态发生变化,仅通过一次观测不能把握全体这一不确定性原理起支配作用的缘故。因此,使得 EPR 对粒子 B、C 发生,艾丽丝具有粒子 B,鲍布具有粒子 C。通过交换可能的观测量观测粒子 B、C 时,这两个粒子处于粒子对状态(这称为交织),与此同时,粒子 A 和 C 的交织断开,通过交织的交换,粒子 A 的状态就复制给了粒子 C。

将粒子 A 的量子状态 $|\psi\rangle$ 作为量子状态 $|\psi\rangle$ 复制给粒子 C 时,如果两者间的相关指数 $F = |\langle\psi|\psi\rangle|^2 \geq 2/3$ 成立,那么可以说存在量子意念(瞬间)移动。(指数 F 称为忠实度,反映了进行正确复制的程度)

现在实验已经获得成功。在使用光的量子意念(瞬间)移动中,能复制光的偏光或者光的正交电场的强度。

关于实际活用量子意念(瞬间)移动,它是一种能高度忠实地复制原来的观测再生过程中不能充分忠实的再生的方法,这一点非常新颖,可以期待能将它应用于像图4那样的需要忠实复制量子状态的量子计算机的内部总线和使用量子状态的量子信息网方面。



另外,在信息传送中今后非常重要的一个课题是密码技术。根据量子状态的观测时其状态发生变化这一特征,可以实现不可能被窃听的量子密码技术。也就是,由于如果存取该信息,量子状态就发生变化,从而就可知道该信息被存取过。由于现在广泛使用的公开密钥码,随着运算能力极高的量子计算机的实现,就可能在可想见的时间内被破译,所以在今后的信息传送中需要这种量子密码技术。

电子信息通信

使用纳米技术的下一代
光电器件

东京大学 尖端科学技术研究中心

荒川 泰彦



随着量子点等半导体纳米结构的自组织化制备技术的发展,量子点激光和光结晶等纳米光元件和单电子存储器逐渐被开发,在广泛的信息技术(IT)的实现方面发挥着重要的作用。

在IT信息化社会,作为半导体器件核心的大规模集成电路的微细化仍在不断进展中,10年后其最小尺寸将达到数十纳米,因此可以说纳米技术将是必不可少的。另一方面和大规模集成电路微细化的趋势相独立,关于利用微细化后出现的量子效应的器件的研究也实实在在进行着。

在通常的半导体中,电子作为粒子进行自由的运动,不过,像图1(a),如果存在同电子的波长同等程度尺寸的关锁势,就会发生众所周知的量子关锁。这叫作量子阱(图1(b))。如果进一步缩小量子阱的宽度,电子就被封闭在线内,它叫作量子细线(图1(c))。进一步缩小就变成了量子箱(图1(d))。

在量子世界,电子取得的能量可以用像图1那样的能量密度函数的分布状态来表示。通过关锁,在量子阱、量子细线、量子箱中的电子运动的自由度分别变成了2、1、0。其结果是状态密度函数像图1那样发生大的变化。特别是在量子箱中,电子完全失去了自由度,状态密

度函数收敛到特定能量的函数形式。这种状态密度函数形式的变化给器件的特性带来了大的影响。和光的相互作用的重要的光元件中常常会用到图 1(e)、(f)所示的积层结构。

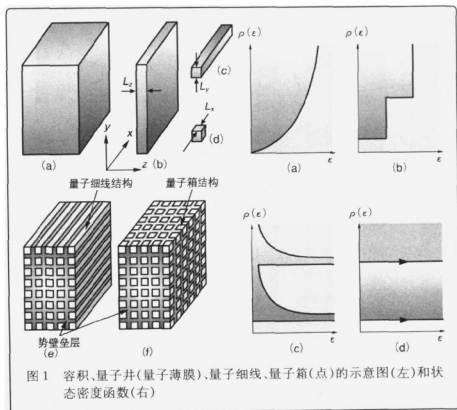


图 1 容积、量子井(量子薄膜)、量子细线、量子箱(点)的示意图(左)和状态密度函数(右)

这种利用量子效应的纳米器件已经渗透入社会,是构成信息技术基础的关键器件。例如手机中所用的晶体管用 HEMT 沿着纳米数量级的光滑界面快速扫描二维电子。另外,光通信和 DVD 中所用的激光现在具有几乎都是 10 nm 级量子阱的活性层结构。

另一方面,1982 年荒川和榊首先提出了三维完全封闭电子的量子箱的概念。最近,一般将其称为量子点。这是由于如果实际制作测量,不是箱而是点的形状的缘故。

图 2(a)是由利用应变的 Stanski-Kranstnaow 法所制备的 InAs 量子点的结构;另外,图 2(b)是用选择性生长法制备的 GaAs 量子点的

阵列结构。

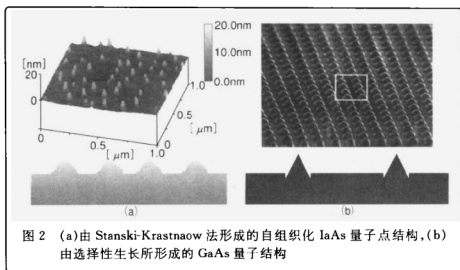


图2 (a)由 Stanski-Krastnaow 法形成的自组织化 InAs 量子点结构, (b) 由选择性生长所形成的 GaAs 量子结构

现在已经开发出来了像 STM 等那样的能抓住一个原子移动的装置。用选择性生长法制备量子点的阵列结构提供了这样一种可能性, 即使不一个一个地排列原子, 只要有合适的模式并以其为基准就可以制备出每个的位置和形状都比较规则的纳米结构箱阵列。

90 年代初已经开发出这种技术。用有机金属气相生长法和分子线蚀刻法这样的堆积薄膜的技术, 能够充分利用结晶分子的自组织化功能。实现三维结构是制备纳米器件的革新。

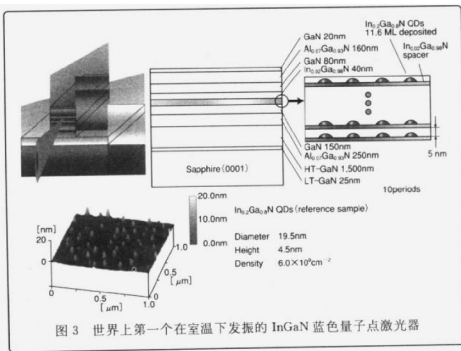
量子点最有希望的应用领域是光器件, 最受期待的是图 3 所示的量子点激光。原来的半导体激光, 在发出激光的活性层部分使用了半导体量子阱, 可以期待, 通过将其换成量子点, 与量子阱激光相比, 它可以发挥高速性、低耗电性、温度稳定性、发振频率稳定性等几乎所有的优良特性。这些性能随着状态密度的尖锐化而得到实现。

特别是, 如果实现发振频率的稳定性, 那么就将不再需要将数据信号载在光上的外部调制器, 可以制造直接调制激光。这将对通信用光源产生大的影响。

另外, 在量子点, 由于诱导子效应被强调, 利用它实现光通信所用的光调制器、光中继器、波长变换元件等纳米器件化是可能的。

进一步,量子点也有望成为使用量子密码技术的密码通信光源。量子密码需要能自在地产生一个一个光子的光源,此外,也需要控制单一光子的放出过程和检测它的元件。这里,期待着量子点发挥非常重要的作用。

另一方面,将电子封闭在量子点中的电子器件的研究也在进展中。对将来通过一个电子的出入实现存储的单电子存储器寄予厚望。不过,将一个电子的移动作为存储器利用是非常困难的。最现实的器件还停留在像图 3 通过量子点中电子的有无使得结电压变化然后读出它的方法上。



具有像图 4 的纳米级尺寸精度的周期结构,叫做光结晶。如果将这种结晶中光区域的线缺陷应用于光导波管,而点缺陷用于光共振器,那么有可能实现超小型的光回路。据此,期待实现大幅度的低成本化、高性能化和高稳定化。通过组合这种光结晶和量子点,可以实现高性能、高功能的光元件。

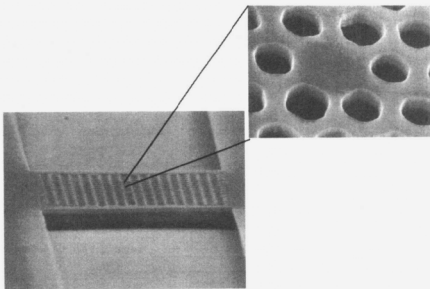


图4 具有纳米级尺寸精度的二维光结晶。点缺陷起着共振器的作用。

上述使用纳米技术的光电器件作为担负着下一代信息技术实现的革新性元件,被寄予很大的期待。

自由操作纳米光

神奈川科学技术研究院 光科学重点研究室

齐木 敏治



用光照射纳米大小的小粒子和空穴，产生仅集中在其周围的强光电磁场(近接场光)。作为照射纳米区域的光源，利用这种光的东西是近接场光电显微镜，它不仅用于各种材料和器件、生物样本的观察，而且也开始活跃在光记录和光加工等产业领域。

从光通信、光信号处理到用光记录数据和加工作为信息和能量的传播媒体，光在现代技术中是不可或缺的。并且器件的小型化和节能化以及记录的高密度化和加工的微细化这样的技术融合是时代的潮流。

不过，只要基于原来的技术，光就受波长的束缚，至多在微米的世界能够发挥作用。为了超越该障碍，在纳米域自由地操作光的关键是下面将要介绍的近接场光学技术。

当光照到小的粒子和尖的针尖，其一部分变成散乱光散向四面八方，与此同时，在其小构造的周围，产生叫做近接场光的强光电磁场。其中，该光正好粘附在物体的表面附近，由于不到达我们的眼睛，乍一看近接场光的存在容易被认为没有什么用处。不过，当结构和物体的大小比光的波长小很多即为纳米尺度时，这种近接场光在各种情况将起非常重要的作用。这是由于近接场光包含着许多小的物体的形状和光学性质等空间信息的缘故。

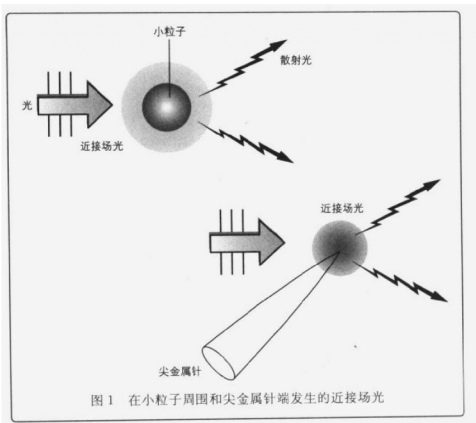
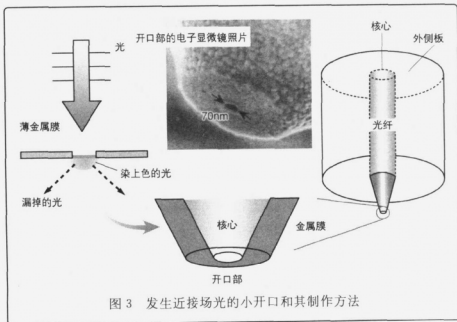
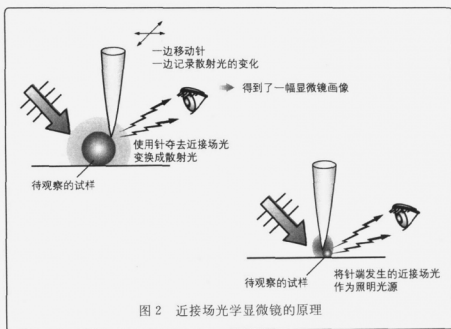


图1 在小粒子周围和尖金属针端发生的近接场光

平常我们总是从比光的波长远许多的地方眺望东西,知道它在哪里,为何形状等。不过由于光所具有的波动性质,不能以比波长细的精度得到物体的形状和物体间的距离等空间信息。不过,假如尽可能地接近想观察的东西,如果能直接看到粘附在其上的近接场光,就应该能知道其细微的形状和性质的分布,让它能到达我们的眼睛就可以了。另外如果进行完全相反的联想,可以考虑将近接场光用作照射窄区的光源。不管怎样,让细针沿着物体移动,它一边和近接场光相接触,或者一边用近接场光照射,一边观察其形状和性质,这样的工具就称为近接场光学显微镜。能够看到多细的结构取决于针的尖的程度。现在可以达到的最高分辨率是数纳米至 10 nm 程度。

作为接触近接场光,产生近接场光的方法,有代替尖针使用小孔的做法(图3)。如果用光照射金属薄膜上开的小孔,在其后面出现小



孔大小程度的光点,可以将它用作纳米尺度的光源。考虑为了使光的出入和接近想看的东西变得容易,其开口一般通过加工光纤的尖端来完成加工(图3)。

用近接场光学显微镜看的对象涉及半导体和有机材料、生物分子等广泛的范围。当然,如果仅想知道物体的形状,使用原子力显微镜就可以了,它的意义就在于能够提取出不用光就得不到的信息。例如如果观察从物体发出的荧光(图4),使用颜色就可以识别分子和功能部位,得到有关电子结构的真知灼见。另外,使用飞秒这样短的脉冲追踪高速进行的现象、产生需要高能的现象或者利用偏光的信息等(图5),都可以用光来完成。另外不仅是可见光,如果也能使用紫外线,红外线,其用途将得到格外的扩展。今后,期待将该研究扩展到DNA和蛋白质的观察,或者超越观察,面向纳米器件的电子的自由操作。

到现在为止,我们介绍了作为观察手段,近接场光的利用方法。从产业的观点来看,不能忽视纳米光点所具有的能量可以活用于光记录和加工这一点(图6)。例如,已经提出了利用近接场光1平方厘米上记录1万亿比特的信息的战略。关于光加工,正在进行关于不使用短波长的特殊光源来进行纳米级的曝光和用磨损法直接切削硬材料等方面的尝试。

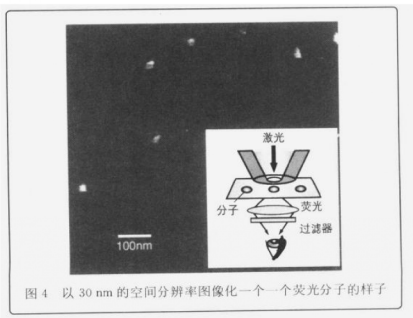


图4 以30 nm的空间分辨率图像化一个一个荧光分子的样子

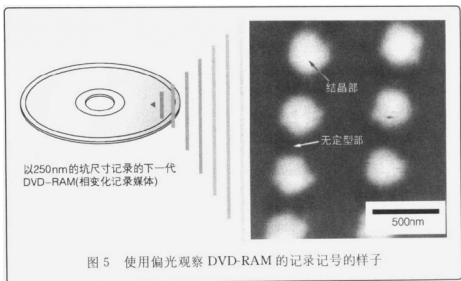


图5 使用偏光观察 DVD-RAM 的记录记号的样子

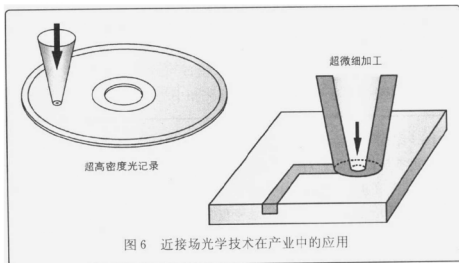


图6 近接场光学技术在产业中的应用

可以认为今后的纳米技术,将和各种各样的基础技术相互贡献,全体获得大的发展。近接场光学技术作为其中的一个部分,占有重要的地位,从基础研究和产业应用两方面都将越来越活跃。

电子信息通信

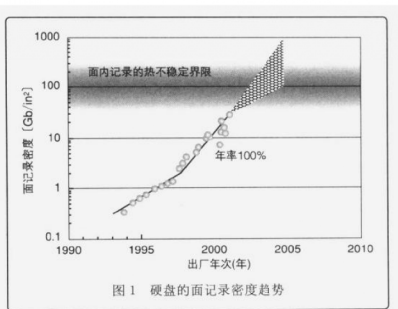
写入数据永不消失的 垂直磁记录方式

日立制作所 中央研究所
高野 公史



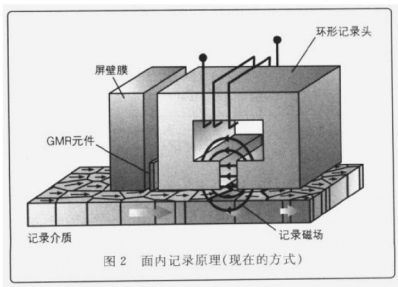
近年,随着互联网的普及,个人计算机处理大容量影像和声音数据的机会增大,对硬盘的存储容量的要求也在增加。垂直记录是使超过现行的面内记录极限的高密度记录变成可能的一种记录方式。期待着它可以使得硬盘进一步的大容量化和小型化。

图1给出了硬盘面记录密度的变迁。硬盘的面记录密度,通过引入高灵敏度检测微弱磁信号的GMR磁头和高度信号处理技术,正以年率100%的速度在提高。现在出厂的最先进的产品的记录密度达到了每平方英寸30 Gb。预计2003年记录密度将达到每平方英寸100 Gb。不过,用现行硬盘中所采用的称为面内记录的记录方法,一次写入的数据会随着时间的流逝而慢慢消失。我们直面的是叫作热不稳定的问题。垂直记录方式是能够大幅度缓和这种热不稳定的新记录方式,它具有能够实现每平方英寸1万亿比特以上超高密度记录的潜力。这种垂直记录方式是源于日本的技术。1977年由东北大学的岩崎俊一名誉教授(现东北工业大学校长)首先提出,随后,东北大学的中村庆久教授、秋田县高度技术研究所的大内一弘所长的研究小组继续研究开发。



这里,图2给出了现行硬盘所采用的面内记录方式的原理。数据的记录是利用从环状磁性体漏出的磁场,对具有膜的面内方向易于磁化特性的记录介质(磁性粒子的集合体)进行磁化来进行的。记录介质的磁化方向由环状磁头内电流流动的方向决定。所记录的数据用

195



GMR 磁头能高灵敏度检测。在实现这种面内记录的高密度化时,需要降低图 3 所示的磁化转移点(数据比特的磁化方向的 180° 变化点)产生的噪声。为此,必须微细化构成记录介质的结晶粒。另外,面内方向磁化介质时,来自相邻比特的反磁场将使得难于高密度化。通过使介质膜变薄可以缓解这个问题。在电子显微镜下可以观察到,构成现在的产品中所用的介质的每个磁性粒子的平均直径为 12 nm,膜厚为 17 nm(图 4)。要用这种面内记录方式实现每平方英寸 100 Gb 的记录,遵从必须的信噪比 S/N 以及磁化转移宽度,需要使平均粒径和膜厚分别降到 9.5 nm 和 10 nm。

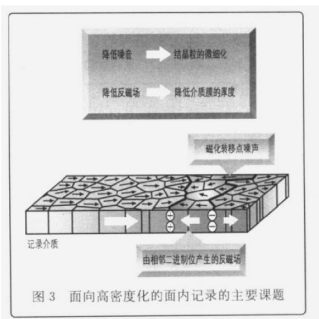


图 3 面向高密度化的面内记录的主要课题

下面解释叫作热不稳定的物理现象(图 5)。首先使构成介质的每个粒子的磁化方向反转需要的异方性能量和粒子体积的乘积为 K_{uv} 以上的能量。另一方面,能量用波尔兹曼常数和温度的积 KBT 表示。每个磁性粒子为了战胜热能并保持稳定的磁化方向,估计一般需要 60 倍热能以上的粒子能量。如图 5 所示,产品所用的介质由于满足该条件,没有发生热不稳定的问题。相比之下,如果为了满足每平方英寸 100 Gb 的存储容量,微细化磁性粒子,那么粒子的能量就变成热能的

60 倍以下,磁化状态变得不稳定。即由于热不稳定的影响,就会发生记录磁化消失的问题。

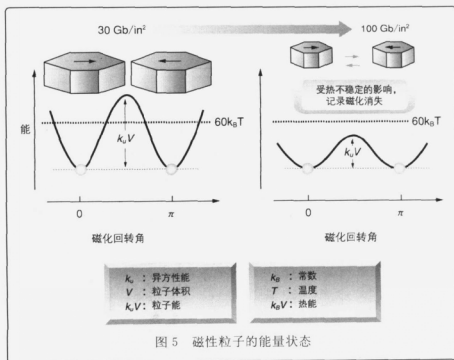
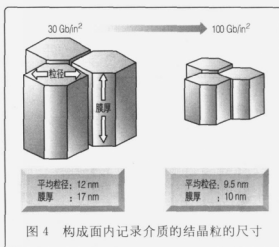
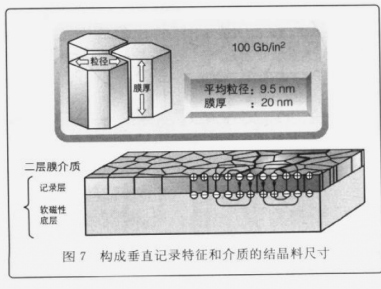
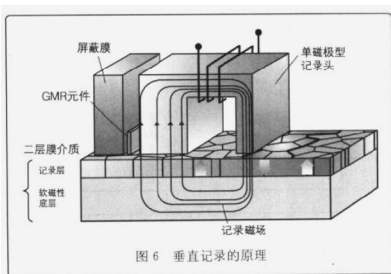
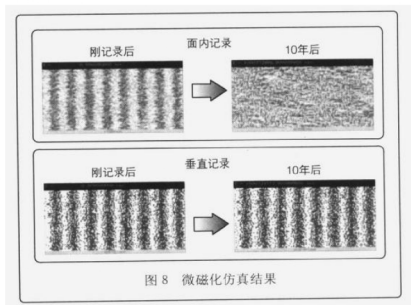


图6所示原理的垂直记录方式可以大幅度地缓解这种热不稳定的问题。垂直记录是利用单磁极型磁头和构成称为软磁性衬层的介质的一部分的磁性体的磁结合来实现的。数据记录在其膜面的垂直方向易于磁化的记录层上,再生时,可以使用与面内记录完全相同的 GMR 磁头。如图7所示,相邻位的反磁场作用在增强记录磁化的



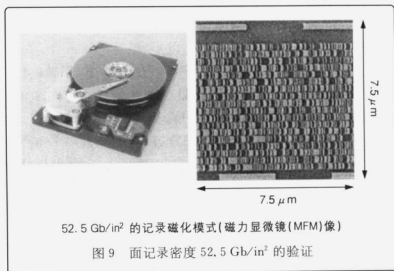
方向上,因此,垂直记录具有高密度化这一有利特征。因此,即使不使记录层的膜厚极端地薄,也能高密度化,热不稳定的问题得到了大幅度的缓解。例如以 100 Gb 为例,磁性粒子的平均粒径遵从介质噪声的观点及面内记录的需要要降低到 9.5 nm,但膜厚为 20 nm,即使得粒子的体积为面内记录介质时的 2 倍以上。

这里,以每平方英寸 100 Gb 的记录条件为前提,用微磁仿真器预测面内记录和垂直记录的差异的结果如图 8 所示。在图 8 中给出了刚记录后和 10 年后的磁化状态的比较。面内记录和垂直记录都写入同样记录密度的信号。面内记录的场合,10 年后数据完全消失了。而垂直记录的场合,10 年后的磁化状态与刚写入后的磁化状态基本相同。



这次,作为新能源产业技术综合开发机构计划的一环,日立制作所和东北大学电器通信研究所以及秋田县高度技术研究所开发了记录·再生磁头技术、介质技术、信号处理技术、设计技术,达成了每平方英寸 52.5 Gb 的面密度。图 9 是用试做的垂直磁头记录随机数据时记录磁化状态的观察结果。其记录密度,在直径 2.54 厘米的小磁盘上实现了与 DVD 匹敌的 5 G 字节的记忆容量。不仅仅是计算机的

记忆装置领域,也可以期待发挥其大容量、小型化的特征,扩大到以手机为首的信息家电领域中。



下一代显示技术

——BSD 技术

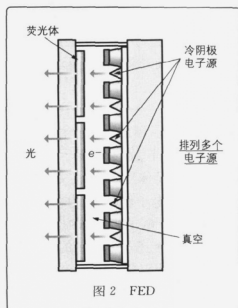
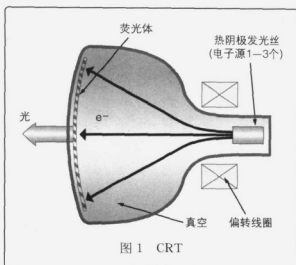
松下电工
荻田 卓哉



如果使硅结晶小到纳米级,会发生通常世界里看不到的现象。纳米硅结晶一个一个涂以绝缘层,并将它们连成链状,这样,电子就能不和结晶格子碰撞,并在其中高速传输,应用这种原理可实现下一代高性能平面显示器。

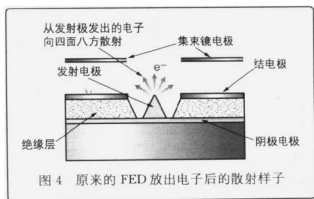
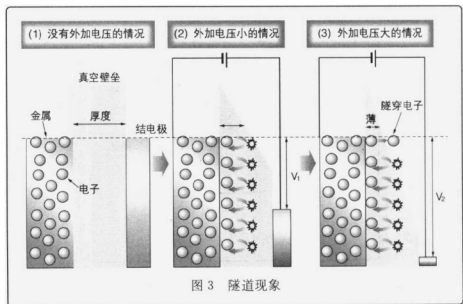
纳米技术将对未来的显示器的形状产生很大的影响。我们常年使用的显像管的工作原理如下,如图 1 所示,从电子枪发出的电子被加速刺激荧光体面,于是荧光体发出光,它是利用了阴极冷光这一现象。通过增加刺激荧光体的电子量,就能自由地表现从非常明亮到黑暗的所有的景色。此外,由于电子的扫描速度非常快,也能容易地表现快速运动的画像。它具有上述非常优良的特性。不过,由于从电子枪发出的电子线是点,为了使得荧光面顺序移动,必须配备移动电子线的偏转线圈,由于它有一定的厚度,所以难于薄型化。虽然最近作为显像管的替代品,像液晶和等离子体显示板这样的薄型显示器已经上市,不过,我们常年使用的显像管的薄型化仍然是我们长时间的梦想。

实际上,人们一直在研究薄型化、被称为场效应显示器的显像管的显示技术。它如图 2 所示,排列有无数电子枪,不需要偏转线圈



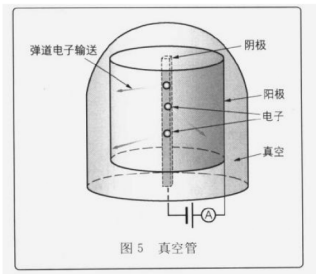
和深度。说起这种电子源中的冷阴极,它采用了给真空中的金属等加以高电场,利用隧道现象就可以将金属内的电子拉到真空中这一原理。如图3所示,在不加电场的状态,即使电子要隧穿也到不了真空的出口,通不过去,如果将外加电压从 V_1 增大到 V_2 从而施加电场,由

于接近真空的出口,能容易地隧穿。这时,进入真空中的电子的能量非常低,就好像通过隧道能量用光了一样。在原来的场效应显示中,如图 4 所示,电子进入真空后,散乱到四面八方,被真空中所残留的一点点气体所影响。因此,为了不使电子散乱,需要设置集束电极和维持更高的真空度。



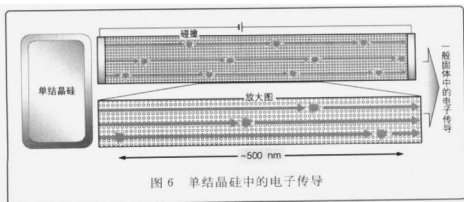
最近报告的 BSD 技术是应用纳米技术的冷阴极电子源技术,其电子释放原理与原来的 FED 完全不同。如图 5 所示,设置向真空中

释放电子的阴极和接收电子的阳极,如果给阳极阴极间加电压,阴极释放的电子被所加的电压加速,到达阳极的电子具有阳极阴极间所加电压的能量。这就是弹道电子输送现象。原来认为该现象只会发生在真空中,通过应用纳米技术,发现了电子从固体中获取能量就好像在真空中移动一样的新现象。将利用该现象实现全新的 FED 技术。



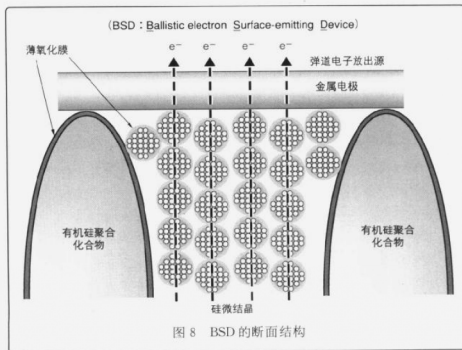
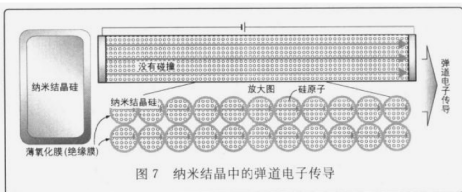
204

硅单结晶如图 6 所示,通过规则地排列硅原子而构成。电子在无限大的硅结晶中移动时,不和形成固体的原子和电子发生碰撞前进的距离叫做电子的平均自由行程。其长度大约是 500\AA 。因此,如果人工地使用远小于 500\AA 的纳米结晶构成硅结晶,那么由于结晶的尺度

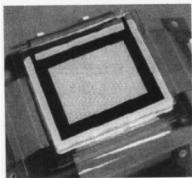


比平均自由行程小,那么可以预计当电子通过这种结晶时,通过的电子与硅原子发生碰撞的概率极低。因此如果将硅的纳米结晶用绝缘膜一个一个分离,其构成为如图7所示的链状的话,即使在固体中也能观察到与真空中一样的电子传输现象。

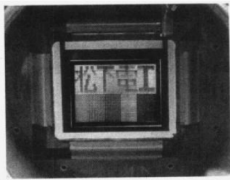
如果以该原理将电子释放进真空中,由于电子具有很高的能量,



不向四面八方散乱,也不太受真空中残留气体的影响。所以不需要集束镜电极和维持高真空,有可能实现高实用性的薄型显示器。图 8 是开发出的电子源的断面结构,应用它试制了一薄型显示器(图 9),并对其原理和有效性进行了确认。现在,研究还在进一步进行中,几年后有可能出现在世人的面前。



俯视的显示器表面



发射模式
83(RGB) × 64 像素
对角 2.6 英寸

图 9 试制的薄型显示器

用分子链进行纳米导线布线

理化学研究所 表面界面化学研究室

大川 佑司

大阪大学 研究生院,理化学研究所 表面界面化学研究室

青野 正和

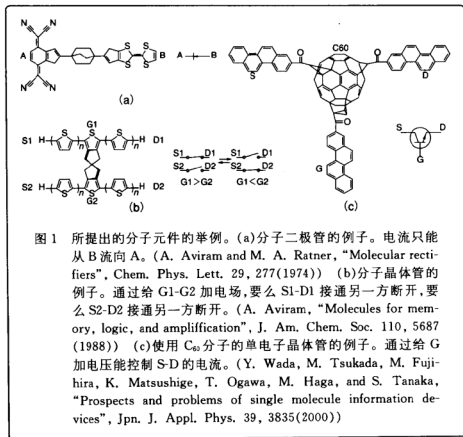


通过在纳米级控制有机分子像多米诺骨牌效应一样一个接一个化学结合下去的连锁聚合反应,将一分子宽度的导电性高分子作为布线制入任意的地方。已经开发出这种技术。希望利用该技术进一步开发分子元件和新纳米器件。

现在使用的硅半导体元件,通过超微小化·高集成化使得计算机的能力获得了飞速的提高。不过,可以预计如果十年后元件的尺寸达到数十纳米以下,由于原理和技术的极限,将变得再也无法微小化。因此正在全力进行在纳米程度的尺寸也能动作的新概念的电子元件的研究开发。例如已经提出了使一个一个的有机分子具有二极管和晶体管功能的分子元件等提案(图1)。那么,当这样的纳米尺度的电子器件出现后,如何进行连接它们的布线呢?只要元件是分子水平的,其导线的粗细也必须是原子·分子水平的。这种超极细的导线叫做纳米导线。纳米导线的布线技术对于将来的纳米器件的开发是不可或缺的技术。

微米以上的布线使用金属丝,如果到了纳米级,金属丝本身也只有几个原子粗了,无论是制备法还是稳定性,用它都变得不是简单的事情。因此,作为纳米导线的可能材料,可以举出导电性高分

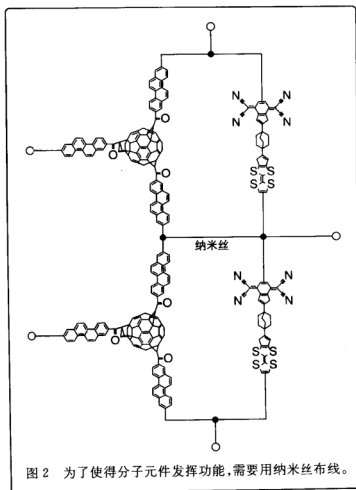
子、碳纳米管、硅化合物等以共价键结合的丝。这里介绍一种最近开发出的在任意位置制作导电性高分子二重聚苯乙烯(图3给出了原料二重苯乙烯化合物和聚合反应后的二重聚苯乙烯化合物的技术。二重聚苯乙烯高分子化合物是宽度为3 nm左右的纳米丝。

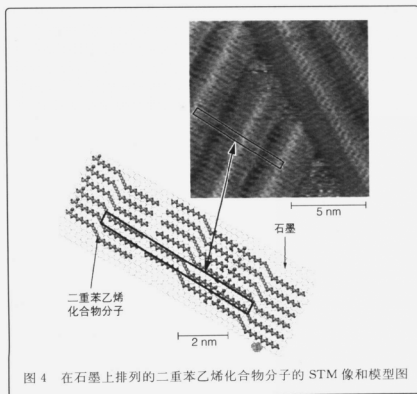
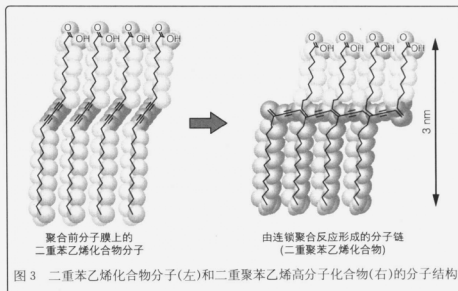


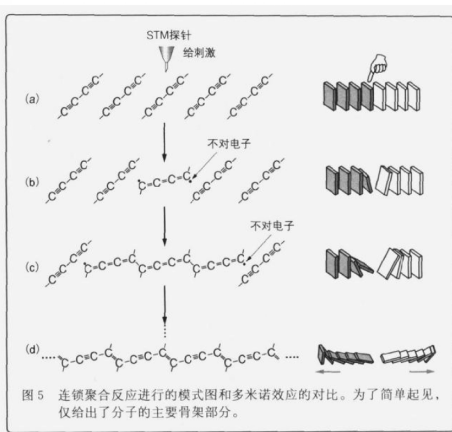
作为纳米尺度的观察·加工手段,使用扫描隧道显微镜。图4给出了由STM观察到的原料二重苯乙烯化合物(图3左)在石墨上排列情况的图片。这样可以对一个一个的分子进行观察。

在任意位置制作纳米丝,利用了分子像多米诺骨牌效应一样一个接一个化学结合下去的连锁聚合反应。首先,刺激并排的二重苯乙烯的一个分子(图5a)。仅选择一个分子给予刺激,将STM的探针放在

该分子的上面,瞬间加电压。被刺激的分子被激发,变成像图 5(b)那样的分子,两端具有不对电子的状态。其两端的不对电子化学活性强,和相邻的分子发生反应,像图 5(c)那样结合。这种分子结合物由于其两端具有不对电子,它又与相邻的分子反应结合,其两端又出现了不对电子,就这样像多米诺骨牌效应一样一个接一个反应进行下去。结果,仅仅瞬间刺激图 5(a)的一个分子,就制成了图 5(d)那样的长分子链。







就像多米诺骨牌最初如果不有条不紊地排列骨牌就不能持续倒下那样，原料二重苯乙烯分子如果不有条不紊地排列，连锁聚合反应也不能持续。逆利用这个事实，首先人工预先制作分子排列混乱的地方，那么就可以在希望的地方停止连锁聚合反应。

图6给出了一实例。图6(a)和图4相同，是二重苯乙烯化合物分子排列的STM照片，不过，在其中心，预先用STM探针开了一6 nm的孔。接着，如果在标有A的点，瞬间给STM探针加电压，正像图6(e)(f)的模式所示，连锁聚合反应从A点开始，进行到孔停止。制成的二重聚苯乙烯用STM观察到为图6(b)中那样的非常明亮的直线。同样，通过在标有B、C的点加电压，记得到了图6(c)、(d)中那样的第2条和第3条二重苯乙烯高分子纳米丝。它表明分子晶体管等6 nm

左右大小的元件出现时,在那里至少能布 3 条纳米丝。

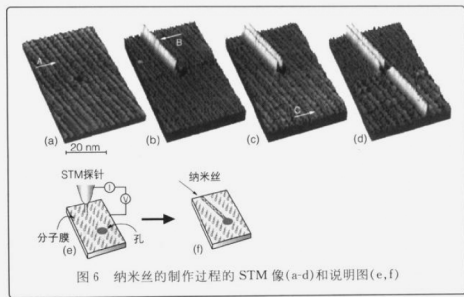


图 6 纳米丝的制作过程的 STM 像(a-d)和说明图(e,f)

这里介绍的纳米丝布线技术在达到实用化阶段前还必须解决许多难题,不过,等到将来分子元件等新的纳米器件出现时,它将成为必不可少的技术,发挥重要作用。

另外,不仅仅是器件开发这样的应用,研究结构完整的一维纳米丝的物性和在分子级直接研究聚合反应等也可以对纳米物理和纳米化学等基础科学的发展作出大的贡献。

在钻石表面制作纳米晶体管

早稻田大学 理工学部

川原田 洋

已经
实用化

短期
(3年以内)

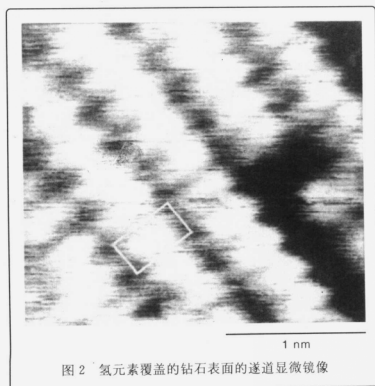
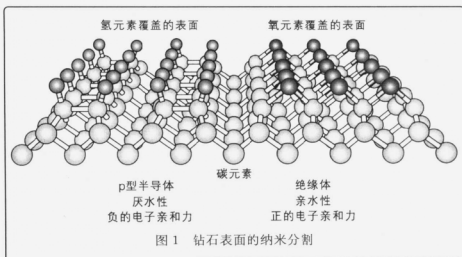
中期
(5~10年)

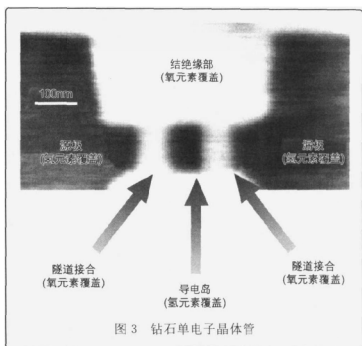


通过划分附在钻石表面的氢或氧元素的区域,有望成为新的纳米技术。这些在大气中非常稳定,是生体适合性的表面,不过性质完全不同。已经制备出单电子晶体管,也在进行生体分子固定法的研究。钻石的表面可能是最适合纳米技术和生物技术融合的地方。

人们常说钻石不会被划伤。其表面到底如何呢?在大气中,它具有被氢原子或氧原子覆盖的1原子层的结构(图1)。如果用扫描隧道显微镜观察被氢原子覆盖的表面,可以看到碳原子对作为一个单元与两个氢原子电子云结成一块,如图1左侧所示。即使在大气中表面也不会被氧化,仍然被氢原子覆盖着。这种性质是硅半导体所没有的、值得特别说明的性质。

不过,两个表面的性质完全不同。覆盖有氧元素的表面是不通电的绝缘体,覆盖有氢元素的表面是电气p型半导体。本身是绝缘体的钻石仅表面附近是p型半导体,电流的流动也是一非常有趣的性质。如果像图1那样,分开制作纳米单位的两个小表面,就能制造具有非常小的电子通道的晶体管。进一步用隧道接合在两处分隔通路,就形成了电气孤岛,于是就能制造电子一个一个进出该岛的单电子晶体管。图3是它的原子力显微照片。利用表面化学结合的差异制造纳米晶体管是非钻石不可的全新方法。

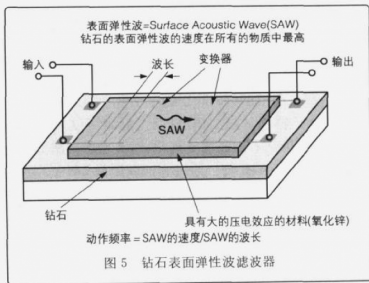
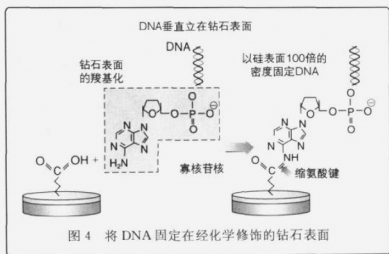




由于钻石表面化学键的稳定性和其性质的差异,从而产生了新的纳米技术。可以考虑由根据厌水性和亲水性这两个性质的差异以纳米的单位进行分割,而根据负的和正的电子亲和力来分开制造(图1)。前者用于生体分子特别是蛋白质的固定,后者可以应用于微小冷阴极。进一步化学修饰钻石的表面氨基化,以2价的碳酸为媒介能够和寡核苷酸的氨基结合(图4)。通过它能以原来DNA芯片的100倍的高密度固定DNA。钻石的表面可能是最适合纳米技术和生物技术融合的地方。

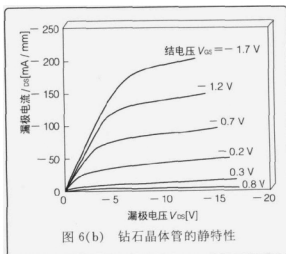
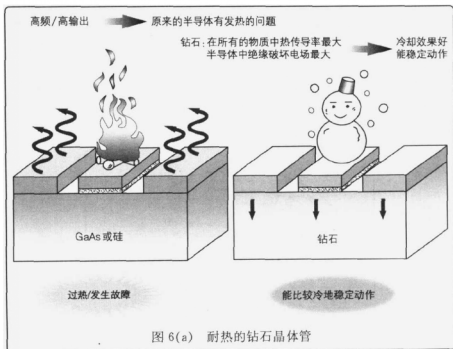
由于钻石具有很强的共价键,众所周知它是非常硬的材料。这种强键孕育了所有物质中最高的热传导率、最快的声表面波、非常高的绝缘破坏电场等极限性质。高热传导率作为“热槽”,可以用于多重光通信用半导体激光和下一代手机发射站的高频晶体管的散热。快的表面弹性波作为千兆赫兹的滤波器,是高频光通信技术不可缺少的元件(图5)。另外,利用高的绝缘破坏电场和热传导率的高输出高频晶体管,即使在硅和原来的半导体加热那样的环境,也能冷动作。已经在进行晶体管的

性能评价(图6)。如果为了提高性能,微细化晶体管,由于电场必然变高,因此,具有高绝缘破坏电场的钻石非常适合于纳米化。



在环境问题中,利用钻石作为电化学反应的电极,进行极微量分析受到了关注。由于钻石的化学稳定性和宽的电位窗,作为电极优于其他材料,在纳米·摩尔级能选择并定量分离检测出二氧化杂环乙烷那样的有害物质、多巴胺那样的神经传递物质等方面有所表现。另外已

经开始研究原来的电极不可能利用的氧化或还原的合成。进一步,也在开发能在电解质中动作的晶体管和作为化学传感器的应用。如果在纳米域进行这些工作,也可充分想得到会向分子识别器件等发展。



钻石的亲戚 sp^3 键的许多非晶体碳已经作为理发剪的刀刃和装饰瓶内壁的涂料进入了家庭。巧妙地利用钻石的表面生体适合性、化学稳定性、化学修饰性以及容量的极限性质,迄今没有考虑的纳米器件和纳米机械也是可能的了。不过,人们常常抱有钻石非常昂贵的陈见。钻石 1 盎司的价格随着化学气相合成法的发展已降到了数百日元以下,原来的高压合成法则更便宜。透明的钻石基板已经进入市场(图 7)。现在富勒烯和碳纳米管等各种各样的碳家族在不断壮大,在纳米技术中,我们推荐以把钻石看成是具有与硅相同结晶结构的碳的心情来不断地使用它。



仅接触就粘上的常温结合

东京大学 尖端科学技术研究中心

须贺 唯知



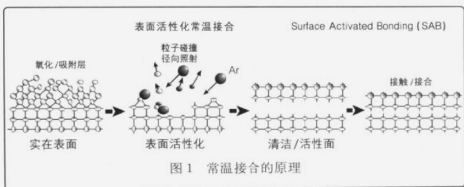
将物体和物体连接在一起，需要焊接和粘合剂，这是我们的常识。不过，仅使物质接触就能连接在一起是所谓的常温接合。如果利用固体表面的活性，实际上的接合是理所当然的，可以说这种接合是积极利用其表面活性的方法。不仅仅是接合，如果能在纳米级控制接合界面，那么也许界面上的分离也是可能的。如果果真这样，最终的再生（循环）利用技术好像不是梦想。

铝、蓝宝石、钻石、金、铜、不锈钢、硅等各种各样的金属、半导体、陶瓷的组合可以实现常温接合，强度非常高。例如组合铝和不锈钢制成导线，在其一端即使用汽车拉也不会剥落，已有这样的示范。这种强有力的接合是在常温下仅靠接触制出来的。尽管我们身边的东西不能这样简单地结合，那么为什么又能够这样呢？

常温接合的过程特别简单。装置内部抽成真空，然后将表面平坦的两个材料放进里面，用氩原子束照射接合面数十秒到数分钟，去除氧化物等表面层。然后，让这两种材料相应的面相接触，于是，接触的瞬间就完成了接合。

仅仅接触？为什么仅这样就接合在一起了？所谓固体是指原子规则地排列结合的一种状态。不过，最外侧，排列在表面的原子没有握手的对象。即处于不稳定状态。称这种情况为表面能量高或表面处于活性。所以，这种固体表面如果是金属不管怎样都要与身边的东西结合。

金属的场合,其对象是空气中的氧,相当于表面被氧化(生锈)。

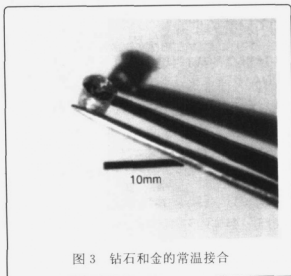
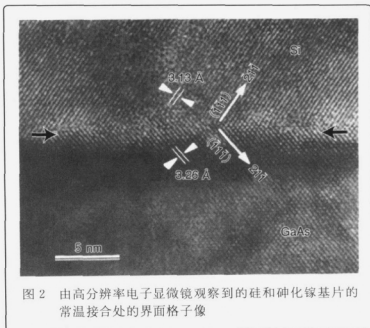


一般的结合中,接触加压物质,通过加热使原子通过氧化层引起扩散。不过,为此提高温度需要投入大量的能量,结果在接合面产生脆的反应层,热膨胀率的差异导致接合部产生了大的应力等问题。在常温接合的场合,预先用离子冲击的物理手段清洁该表面层使其处于活性状态,然后就可以进行常温接合。也就是说,利用固体表面本身所具有的性质的常温接合实际上是有理论依据的结合方法。

个人计算机和手机等我们身边的通信信息携带机器正在急速地小型化、高性能化。与此同时,对半导体器件的高集成化、高速化的要求也越来越高。另一方面,也出现了许多新课题。其中布线所引起的信号延迟作为阻碍半导体集成电路高速化的主要因素给半导体技术的未来投下了一个大阴影。在这种形势下,作为超越原来的极限的技术被寄予厚望的是 $1/10\ \mu\text{m}$ 的微细接续。迄今为止的技术无论如何也无法实现它。这时能发挥作用的是自如地运用纳米技术在原子级控制界面的常温接合技术。

除此之外,可以期待的是,硅基板的常温粘合在微机械和集成传感器的系统化实现中的应用。另外,半导体激光和异种半导体基板的直接结合给出了融合光电子、光回路与电子回路实现光回路的可能性。当然不仅仅是可能性,手机中的电池的安全阀等的生产已经在以每月 1 000 万个的速度批量生产,这是成功实用化的例子。它是为当电池内部的压力异常高时,释放其中的气体而设置的元件。它是通过

开有小孔的铝板和铝箔的常温接合实现的。另外,使用同样的积层材,下一代手机用的集结基板的制造也已经开始了。



电子信息通信

让 DNA 制作电子线路

大阪大学 产业科学研究所

田畑 仁, 川合 知二



从纳米电子的角度看,承载一切生命体的遗传信息的 DNA 分子,具有非常深远的意义。通过利用 DNA 所具有的纳米级的地址和盐基的相补性以及多彩的分子修饰,开发以 DNA 分子为铸型的网络电子回路被寄予厚望。

DNA 分子承载着一切生命体的遗传信息,从生物医学的观点来看,DNA 是非常重要的分子。不过,不仅仅如此,它也被认为是具有其他分子没有的独特特征的非常有意义的功能材料。

众所周知,DNA 具有双螺旋结构,通常在我们的体内,它呈缠绕有蛋白质等并多层折叠的线球状的结构。不过已经知道,在某种适当的条件下,它在固体表面上形成了 1 平方厘米以上的自组织化网络模式。可以通过盐基的组合、浓度、pH 等来控制这种模式。图 1 是在结晶面能裂开成平面状的矿物云母表面上形成的 DNA 网络模式。形成了从几根到 10 根程度的双链型 DNA 分子束,展开为二维网络。也可以说是易于集成化的材料。

另外,图 2 所示的是在半导体电子的关键材料硅上形成的网络,它呈现为像神经细胞那样的三维交叉的网络。

DNA 的内侧为担负遗传信息的盐基,外侧为具有易溶于水性质的磷酸基那样的结构,这一部分是绝缘体。根据看的方向,DNA 分子好像具有与被包覆的导线类似的结构。

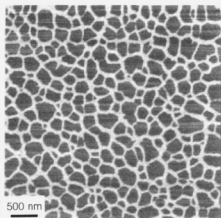


图1 在云母基板上形成的 DNA 分子网络结构(左)和构成它的 DNA2 重螺旋分子的模型图(右)。右图的 DNA 分子形成了网络,在 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 以上的大范围内形成了二维网络

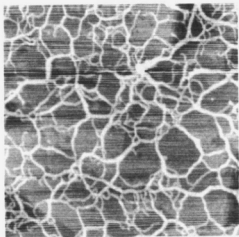
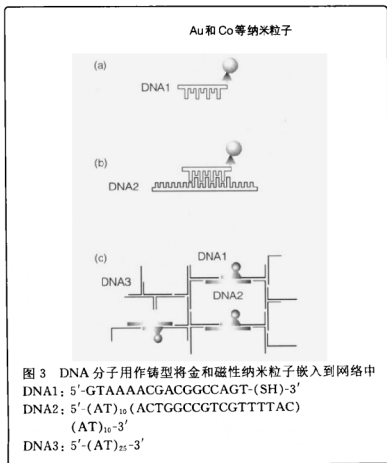


图2 在 SiO_2/Si 基板上形成的 DNA 分子网络结构。

具有仅在亲水性 SiO_2 上形成网络的性质,在 Si 基板上 DNA 模式化可能。照片的尺寸为 $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ 。

使用这些 DNA 网络试制电子回路,有何益处呢?从电子学的观点看,DNA 分子的第一个特征是它本身具有信息地址。DNA 由以间隔为 0.4 nm 排列的 4 类的盐基分子所构成。由排列记录遗传信息。如果将它用作铸型,可以期待实现高密度的信息集成。例如,在具有图 3 所示的特定的盐基排列的单链 DNA(DNA1)上作为印记修饰有金微粒子(图 3(a)),通过混合该 DNA1 和具有互补盐基排列的 DNA2,金微粒子固定在特定的位置(图 3(b))。如果利用该方法,能以 0.4 nm 的单位控制金微粒子的位置,在纳米级记录信息成为可能。这样,实际上,能够二维地排列直径仅 5 nm 的金微粒子(图 4)。



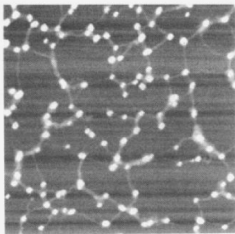


图 4 嵌入到 DNA 回路中的金微粒子。金微粒子的直径为 5 nm，照片的尺寸为 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 。

另外,利用 DNA 的互补性和自我复制功能,也可以期待可以完成巡回售货员问题那样的数据并行计算的分子计算机的出现。

DNA 分子是否呈现电导性现在是学术界讨论的非常热烈的一个课题。其原因是由于阐明其电传导现象不仅是分子原子而且是与遗传基因的损伤和突然变异的机制有关的生物遗传学的非常重要的课题。电特性虽然受各种条件的影响,但最近已有几个实验报告显示了实现 DNA 宽间隙半导体的可能性。原来是电难于通过的绝缘体,不过它具有通过加兴奋剂可使电流变得易于流动的性质。虽然现在还没有完全弄清楚其机理,不过,如果将来能自由地控制 p 型和 n 型,也许世界上最小的 pn 结和逻辑回路的形成不是梦。实际上,在嵌在微细电极间的 DNA 上,正在试制微小的晶体管(图 5、6)。

那么,这样的 DNA 网络能开拓哪些应用呢?例如,利用 DNA 分子所具有的这些功能,有望制成在原来的半导体器件的小型化和高集成化的延长线上所没有的、基于完全不同的原理的器件。例如,通过三维布线结构,基于设计编入具有记忆功能的磁性微粒子 and 电子传达蛋白,与像神经节结合那样,实现在外加电流的刺激下结构、粗细、形状会发生变化的脑型记忆和超五感传感器等。有关这方面的应用被寄予厚望。

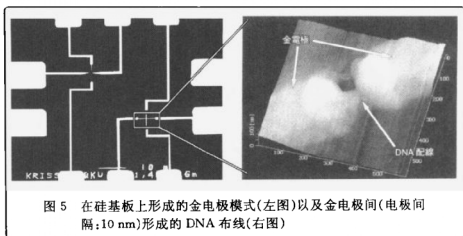


图5 在硅基板上形成的金电极模式(左图)以及金电极间(电极间隔:10 nm)形成的DNA布线(右图)

(a) 世界上最小的 p-n 接合模型

盐基排列控制的 DNA 分子

G	G	G	G	A	A	G	G	G	G
C	C	C	C	T	T	T	C	C	C
p				n				p	
型				型				型	

(b) DNA 晶体管

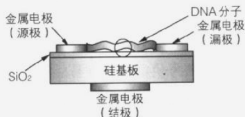


图6 使用 DNA 的世界上最小的 p-n 接合、晶体管模型图

由嵌入 DNA 的电子回路构成的元件具有使 DNA 芯片和蛋白芯片不仅仅停留在检查和诊断领域,而且也许能进一步发展其功能,创造出兼有基于检测出的遗传信息进行逻辑判断和预测等功能的智能芯片化。在芯片上输入个人的信息,并编入医疗信息和嗜好等信息,以及能够享受适合于个人预定的即时解答的舒适环境好像不是遥远

的梦,不久就有可能会成为现实。

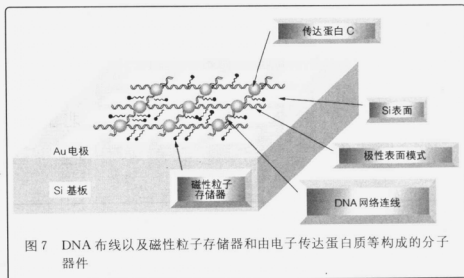


图 7 DNA 布线以及磁性粒子存储器和由电子传达蛋白质等构成的分子器件

化学·原材料·环境领域

玻璃芯片上的化学实验工厂

东京大学 工学部 金 幸夫

东京大学 研究生院 北森 武彦



让溶液在对角长数厘米的玻璃基板上制作的微米宽的沟里流动，并在这里进行各种各样的化学反应的微化学芯片受到了关注。不仅实现了原来的反应装置和分析仪器的小型化、便携化，而且将化学工厂集成在玻璃芯片上的尝试也已开始。

化学实验可以简单地归纳为：化学实验由搅拌试剂、加热发生反应、分离生成物并提取出想要的东西，然后使用各种分析方法进行确认分析等基本操作构成。通常这些操作在玻璃杯和试管内进行。不过，最近，在数厘米角的玻璃基板上制作的微米宽的沟里进行这些操作，进一步，集成化多个操作的微化学系统受到了广泛的关注(图1)。正像具有集成电路中的电阻和电容功能的集成电路(IC)和组合它们的大规模集成电路(LSI)，进一步组成计算机的母板，以这样的方法组合集成基本零件，制成高级的电子产品一样，通过组合集成化进行基本操作的化学芯片来实现复杂的化学操作。

与超级计算机不断小型化，向个人计算机、进一步向手机的变化不单停留在电子学的发展上，而且对社会生活产生了巨大的影响一样，化学操作的集成化小型化、进一步进行的便携化将不仅仅改变化学工厂的应有的状态，而且可以期待它也将使包括医疗诊断和环境分析在内的广泛的领域产生大的变革。

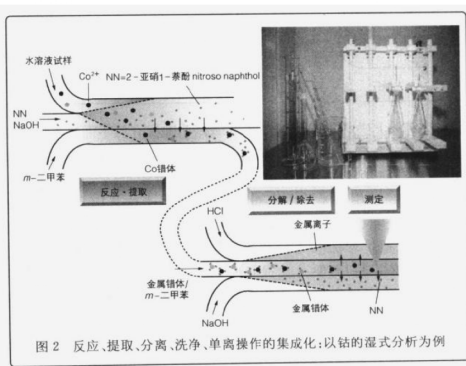


在芯片上进行化学操作和在玻璃杯里进行有何不同？首先可以举出反应容器变小这一下游优点。加上能大幅度地削减试剂和废液、节约空间，所以在相同的空间能同时进行多个化学操作。它给出了成为需要在短时间内高效分析试样的遗传基因和探索新材料、新药品等的强有力工具的可能性。另外，即使在大量生产的场合，也可以通过增加芯片的数目来对应。迄今从玻璃杯转移到工厂生产时必要的、需要花费很长时间和高额开发费的研究变得没有必要，另外有望实现能灵活对应生产调整的具有机动性的化学工厂。

下面从化学的观点考虑该问题。由于是微米尺度的反应容器，具有空间尺寸、体积小的特征。由于化学反应是在容器中分子进行扩散，并和反应的对方面相互碰撞发生的现象，所以如果空间尺寸变小，移动距离变短，效率就会提高。另外在混合两种溶液时，由于接触面积比随着尺寸的变小而变大，所以即使不进行机械搅拌也能快速混合。进一步，由于容量小，能短时间急速加热、冷却，同时由于可以实现温

度分布均匀的反应场,反应控制变得简单。

图2给出了将钴离子湿式分析集成在一片玻璃芯片上的例子。如果让含有金属离子的水溶液试样、含有与金属离子结合呈现颜色的试剂水溶液以及不混有水的有机溶剂流动,根据流过微通路时的流体的特性,就呈现出水/水/有机溶剂稳定的3层流动。两种溶液立即混合,反应生成易溶于溶剂的络体。由于有机相和水相产生了大比界面积的液液界面,所生成的络体被迅速提取出。通过有机相将流路分开从而能进行简单的分离。接着,有机相与盐酸和碱性水溶液接触,分解除去其他的金属络体,仅获得目标钴络体。最后单离分析它。



这一系列的操作如果是使用图2的图片所示的器具进行的活现在需要花费2—3小时,不过,如果是集成化在玻璃芯片(图3(a))上仅需数十秒。另外,由于尺寸的关系,成功地减少了试样量、试剂量。这里意义深远的是洗净时能使酸和碱同时作用而在

玻璃杯中仅发生中和反应,这是只有微化学芯片才有的特征操作。

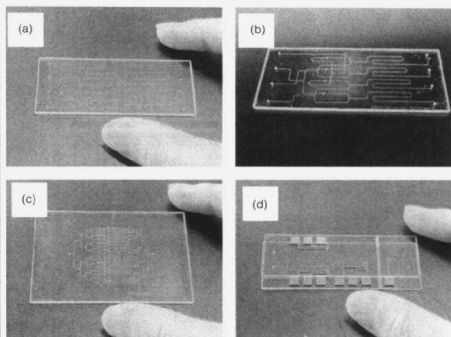
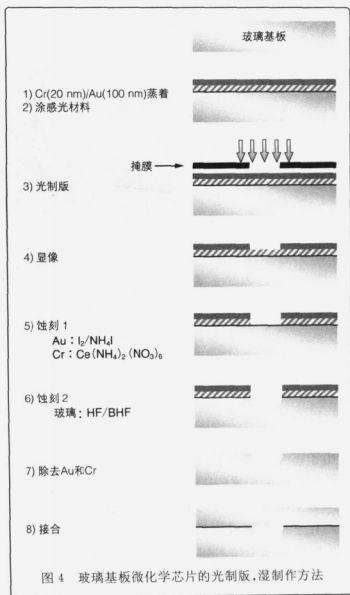


图3 微化学芯片例:(a)钴的湿式分析芯片;(b)芯片;(c)32路免疫分析芯片;(d)微电极集成化芯片。

图3给出了迄今制作出并经确认过的微化学芯片的一例。这些是使用半导体制造中所积累的微细加工技术蚀刻法制成的(图4)。仅利用在玻璃基板上制备的单纯的沟,就能将刚才所给出的混合、反应、分离等的基本化学操作集成到玻璃芯片上应用于各种化学反应。充分地利用高度的微细加工技术和三维加工技术等,有望制备高功能的东西。进一步将应用微机械的微泵和微阀等集成化在芯片内,如果能确立精密地控制流体的技术,那么本文开头所述的微化学系统就会作为现实的产品出现。



化学 IC 将改变化学世界

名古屋大学 工学研究科
生田 幸士

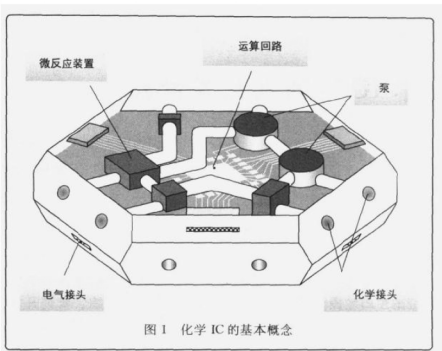


所谓化学 IC(化学集成电路)是指名古屋大学进行医用微机械工学研究的生田教授 1994 年提出基本概念,然后进行综合研究开发的面向未来的微器件。最近,像活细胞那样,在化学 IC 内部已成功地由 DNA 合成了蛋白质。这不仅对纳米技术,而且对从生物到医疗等所有处理化学反应的领域有望带来全面的大改革。

所谓化学 IC(化学集成电路)这个词是生田教授的新造词。在欧美它被译成 Biochemical IC 和 Chemical IC。不仅仅在科学技术界,2000 年获得了优秀设计奖并收到了产业界关注的这个所谓化学 IC 是何物呢?将来产品化后,将给予我们何种贡献呢?这可能是大家所关心的问题。

图 1 是化学 IC 的基本概念。类似于细胞的三维形状模型呈开尔文 14 面体。在内部,装有传感器和运算回路的硅基板(下部)和透明的聚合物制的微化学反应系统(上部)相互结合在一起。它具有融合有可以低成本制备高功能的电子回路的硅半导体的优点,以及可以制作透明聚合物制的立体微细流路的微光造型法的优点。

不仅仅是微尺寸的流路,反应器、分离精制器、泵和阀门、传感器、运算回路等也微型化,并封装在一个芯片内。此外,在其侧面还有和外部进行信息和电流交换的电接口以及进行化学交换的化学接口。



① 化学 IC 的开发

使化学 IC 单体具有复杂功能的专用化学 IC 和在一个芯片上嵌入相同元件的通用化学 IC 都可以制备。像图 2 那样,它给出了通过共同控制不同功能的芯片群构筑成为化学 LSI 的高度微化学器件的模块化学 IC(IC 系列)的概念。

图 2、3 是到 2000 年为止开发出的化学 IC 系列芯片。接口芯片、阀门芯片、泵芯片、微切换阀门芯片、浓缩芯片、检测芯片等每一片芯片都内藏有微型化的数种功能。将它们迭放在专用的架子上就完成了实验装置。不需要外部的泵,不但实现了化学反应,而且最近不使用活细胞在化学 IC 内由 DNA 合成蛋白质也已获得了成功(也称为无细胞蛋白合成、细胞外蛋白合成)。

② 化学 IC 的社会贡献

在不久的将来,如果化学 IC 系列实现了实用化,仅通过组合控制多种化学 IC,就能在短时间内开发出充分利用微化学反应系统的各种分析·合成装置。这样,人工脏器等的时代就会来到。这如同在电子

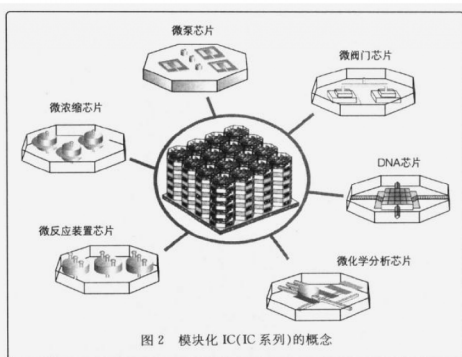


图 2 模块化 IC(IC 系列)的概念

领域, TTL 和 CMOS 系列芯片组装在印刷电路板上制造产品, 之后专用 IC 化高效小型化开发出电子仪器一样, 将这样的效果应用到了化学和生物领域。在生物产业被预测将增强的 21 世纪, 化学 IC 和迄今为止的电子 IC 芯片也许一样将占有重要的地位。

电子回路的微型化不仅仅导致了电子仪器的小型轻量化, 而且具有运算高速化和消耗电力减少等功能优点。甚至会导致促进信息化社会到来的社会变革。那么, 微型化化学装置将有何益处呢?

下面用身边的事例来进行说明。如果微型化以血液检查装置为代表的化学分析仪器, 那么仅需特别少量的采血样本就可完成所有的化验项目。一般地, 如果样本量小, 就可大大缩短反应时间, 原来需要几个小时的分析现在仅需数秒或数分钟就可完成。进一步, 由于昂贵的检查试剂的量也减少一个数量级, 所以检查费用变得便宜。

砂糖溶于水时, 如果小而碎就能早溶化, 这是由于表面积增加的缘故。微型化化学装置也一样, 由于表面效果变得显著, 热运动和扩散反应所需的时间急剧缩短。结果, 化学装置用的微型化技术能同时

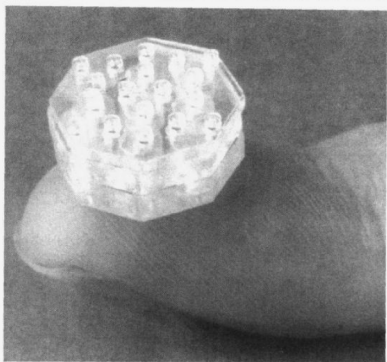


图3 化学 IC 系列芯片

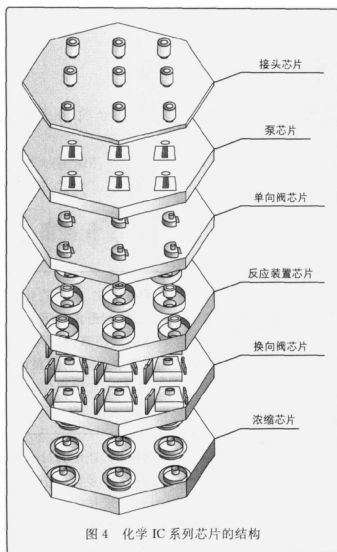
降低装置和维护费用。

由于这些理由,近年,以分析装置为中心的微型化一直非常活跃。另外其社会背景是遗传基因组解析和等候在其后的庞大的蛋白质解析等生物技术、生物科学用仪器的高效化和发现新药方法等的需要。

③ 和欧美研究的比较

在欧美非常活跃的微综合分析系统和芯片实验室等微化学器件的概念是在玻璃和硅基板上用蚀刻法制作小流路,使各种化学溶液在其中高速反应。不过检测和输送用的泵和阀门等为通常的尺寸位于外部,整个装置并不小(仅是 DNA 芯片和排列有几千盐基排列模式的硅芯片的部分小)。

另外,采用实用硅半导体和玻璃基板的制作方法,由于结构是平面的,难于集成化。进一步,它存在化学反应系统每改变一次,就必须



准备新掩模和模具这样的问题。一般硅处理适合于大量生产特定的回路,不过需要 1—3 个月的制作时间,对于多品种少量生产和个别生产,在灵活性、制造时间和费用方面是不利的。另一方面,对于化学 IC 来说,由于使用微光造型法,不仅能制作任意的三维结构,制作时间也仅需 1 小时至 1 天这样的高速。进一步,由于在现场,用户也能组合使用,所以它通用性高,经济性也好。

化学·原材料·环境领域

相分析芯片

——用对角长数厘米的芯片高速分析溶剂的成分

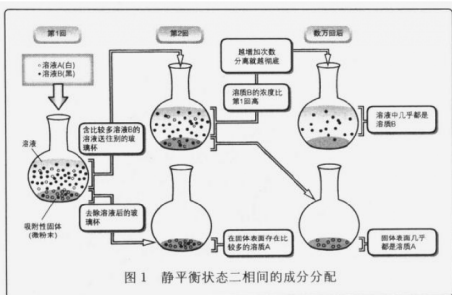
早稻田大学 理工学部

大泊 严, 谷井 孝至



所谓相分析芯片是指利用纳米技术小型化、高功能化原来的相分析仪器的产物。在数厘米见方的芯片上,排列形成精密设计的纳米结构,将它用作作为分析对象的混合溶液的流路来分析溶液所含成分。特别是由于考虑到能用它高灵敏度而又简便地分析微量的蛋白质等,所以希望将它作为实现家庭内和室外健康检查和水质污染调查的工具来应用。

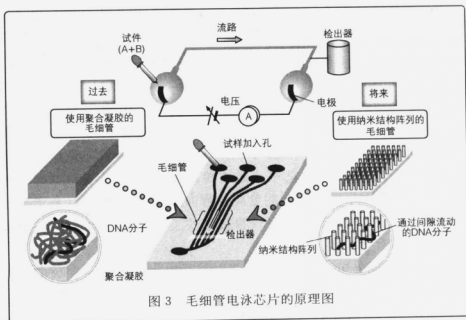
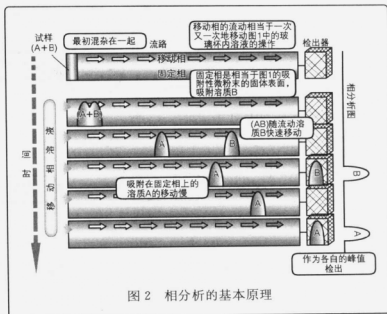
所谓相分析是指在细长管内填满吸附剂,让作为分析对象的混合物流过它来分离分析各成分的技术,现在在许多领域中都使用这种技术。原来的相分析是在数厘米、有时是数十米长的细长管内填满吸附剂,分析对象从其中流过时利用各成分的仅有的差异来进行成分分离。一般相分离的混合物中的各成分并不一定显示和管中完全相同的物理性质。虽然仅是一点点,但分子溶解于液体的倾向(溶解性)、吸附在微粉末的固体表面的倾向(吸附性)以及分子易于成为气体(挥发性)的倾向一定存在。例如,如图1所示,在玻璃杯的底部放入显示吸附性的微粉末,然后注入含有溶质A和溶质B的溶液,看一下会出现什么现象。不久,吸附性稍微高一点的溶质A比较多地分布在微粉末表面,而溶解性比较高的溶质B则残留在溶液中。其次,仅取出玻



璃杯中的溶液,并将它注入已放有微粉末的另一玻璃杯内看一下又有什么现象发生。溶质 A 被吸附在微粉末表面,溶液中以比较高的浓度溶解残留下溶质 B。因此,若几万次重复将溶液从一个玻璃杯移到下一个玻璃杯的操作,就可以慢慢地实现溶质 A 和溶质 B 的分离。相分析为了连续地进行这样的操作,在细长流路的表面覆盖有吸附性固体,溶液在其中流过时就可以将溶质 A 和溶质 B 分离开。如图 2 所示,吸附性稍微高一点的溶质 A 和微粉末固体(固体相)的匹配性好而被固体表面吸附,在管内慢慢流动到出口。另一方面,溶解性比较高的溶质 B 以仍然溶解在溶液中的状态流动,比较快地到达出口。这样在注入混合液后,混合在一起的溶质 A 和溶质 B 随着在流路中的向前流动慢慢分离,在流路的终点进行检测时,利用作为各自的峰值被检测出这一点就能实现溶质的分离。管内的流动速度,即从将混合物注入入口到出口被检测出的时间直接反映了各溶质的物理性质,是确定其物质的有力线索。

那么,与相分析类似的技术有毛细管电泳法。电泳法在分析分离提取溶液中的各成分这一点上与相分析是相同的,不过,其技法是不同的。相分析是利用各成分的物理性质的差异这一点,相对于此,电

泳法是利用分子的大小和电荷的差异来区别各成分的。DNA 分析所用的电泳法如图 3 所示,是用高分子的聚合凝胶充填流路,并在流路



的两端加电压让溶质流动。凝胶以细长的高分子相互交织在一起的状态充填在流路内,相互交织在一起的分子之间产生的纳米级间隙均均匀地分布在流路内。溶液通过这些间隙在流路中流动时,大的分子被凝胶所阻碍怎么也不前进,相对于此,小分子则能比较快地通过流路流出。即充填在细长流路中的凝胶起着分子筛的作用。利用这种速度的差异进行成分分别的技术就是毛细管电泳法。毛细管电泳装置的一部分已经微细化到手掌大小的微芯片,并且已投入市场(图4)。在芯片上实现微米这样非常微细的流路,主要用于 DNA 切片的长度分析。图5所示的是微芯片的制造工程。微芯片采用制造半导体器



图4 市场上出售的毛细管电泳芯片

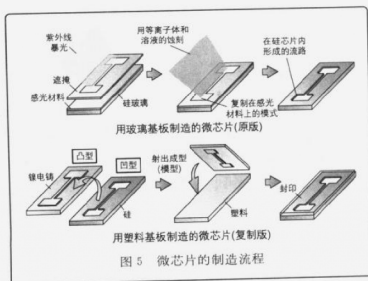


图5 微芯片的制造流程

件的微细加工技术用玻璃基板等制造。充分利用半导体器件制造技术的制版技术和光刻法来制作微细流路。可以直接使用所制作的微芯片,也可以将玻璃基板作为原版复制在多个塑料基板上后再使用。

原来的相分析和毛细管电泳法已经通过巧妙地使用微粉末和多孔性的硅凝胶成功地实现了溶质的分离。不过,为了使溶质仅有的一点点的性质差异变得显著,可以作为一个一个的峰值被分离检测出,需要非常长的流路,其结果是相分析变成了一非常大的装置。另一方面,为了将这些技术应用于健康监测和环境污染监测这样的日用品,则需要将原来的装置小型化到手掌大小。如上所述,毛细管电泳装置的一部分虽然已经微芯片化,遗憾的是由于其流路段的原因,并没有达到原装置的分辨率。因此,以维持分辨率不变的基础上微芯片化这些分析技术为目的的设计方案是相分析芯片。如图5所示,相分析芯片是微芯片化原来的相分析,芯片上的流路进一步由精密设计的纳米结构所构成。在流路上布置的纳米结构阵列起着原来的相分析的吸附剂和分子筛的作用(图6)。即尝试让精密设计的纳米结构阵列来承担相分析中分子间相互作用(吸附作用)和分子筛的作用。由于微芯片是应用一贯的半导体器件的微细化技术,作为检测器的电路也同时布置在相分析芯片的周围,因此,在一片芯片上能完成溶液的混合·反应·加热·提取这些操作的综合分析的组合是有希望实现的。众

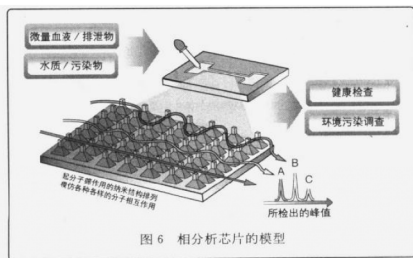


图6 相分析芯片的模型

所周知,分子的吸附性和溶解性遇到相似的物质会更强。具有与水相近性质的分子较易溶于水,另一方面具有与油相近性质的分子避开亲水性表面流动。今后,通过在纳米结构阵列的亲水性/疏水性的分开制造上下功夫,期待着能诞生对应各种各样分子的划时代的分子筛,遗憾的是还没有实现满足相分析芯片要求的纳米结构阵列。图7中列出了好像可以作为其候选的纳米结构阵列。如何将这样的结构组合进流路,什么样的结构能筛分什么分子等许多问题还有待解决。随着这些问题的解决,相分析应用于日用品的日子不久就会到来。

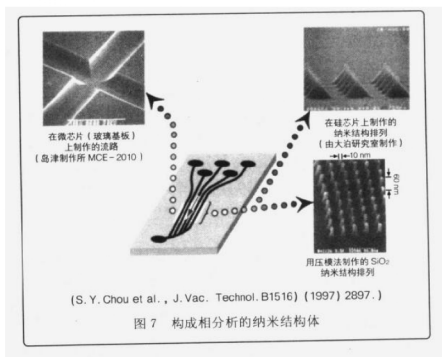


图7 构成相分析的纳米结构体

化学 · 原材料 · 环境领域

通过激光化学反应设计 功能物质

三井造船 技术本部

村田 逞论



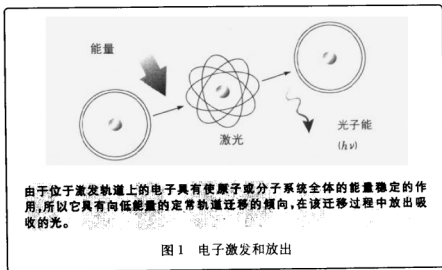
由于用光可以操作担当化学键的电子,化学反应也可以理解为是物质(主要是原子和分子的外层电子)的力学的相互作用(其中,纳米/次纳米级的力学即量子力学)。由此,通过照射激光,能使物质高效地进行电子激发,产生出迄今所没有的化学反应和化合物。这样,激光化学被寄希望为合成新化合物、创出新功能、实现新化学时代的新兴学科。

原子以及由其构成的分子与这种物质所特有的波长的光发生共振,作为能量吸收它,其能量使得原子或分子的外层电子从定常状态激发到上一级的电子轨道上。

反过来说,从仅考虑波动性的古典物理学来看,虽然看起来奇妙,但原子或分子从光获得的从定常状态迁移到上一级激发状态的激发能不是连续量,是由能量粒子的形式决定的,原则上它以下的激发能和以上的激发能的共振吸收都不会发生。并且,激发轨道上的电子为了原子或分子系统全体的能量稳定,具有向能量低的轨道迁移的趋向,在转移的过程中放出吸收的光。

因此,如果平行放置两面镜子夹住放出光的原子或分子的物质,那么该物质既放出光,同时也共振吸收被镜子反射的相同的光。因

此,如果通过放电、电流、光等方法连续给该物质提供能量,那么该物质系统就能连续放出光。

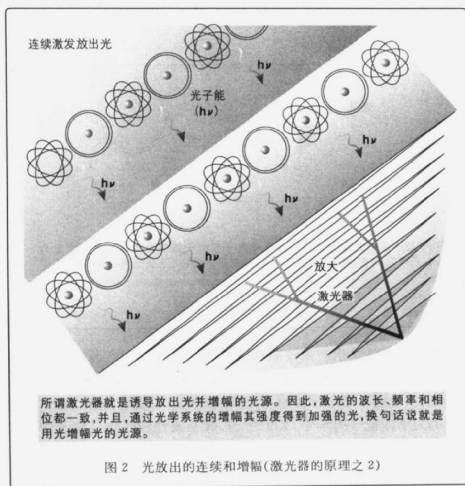


所谓激光就是指利用该原理诱导放光并增幅的光源。激光是其波长、频率、相位都一致,并且通过光学系统的增幅来提高强度的光。换句话说,是图 2 所示那样的用光增幅的光。一般地,光在纳米、次纳米级的力学即量子力学中,如前所述,既是波动同时也是粒子的。在该级上,光的能量是频率 ν 乘以某一常数(普拉克常数 h) $h\nu$ 。

该光子的能量值 $h\nu$,如果用上述外层电子的相互作用来说明的话,是电子在从定常轨道向激发轨道转移时所吸收的光的能量值,也是从激发轨道向定常轨道转移时所放出的光的能量值。因此,所谓强度增强的激光,意思是指与电子激发相当的能量作为能量粒一个接一个高密度的传过来,其能量强度达到普通光源的 1 万倍以上。

起因于激光照射的电子激发

由前述可知,由介质放出的光各种各样,将这种光能作用于其他的物质、物质系统,作为其作用之一就是可能导致化学反应发生(必要条件)。不过为了使照射对象物质发生化学反应,还需要进一步的条件,即需要通过吸收光能激发参与化学反应的外层电子从定常轨道转



移到激发轨道(充分条件)。

在与化学反应有关的激光器中,通过使照射对象物质吸收一个光子,除了发生使参与这些化学反应的外层电子激发高量子能、短波长的光、紫外线外,在1个光子的量子能中,即使在照射对象物质无法电子激发的激光的情况下,由于激光也可以在一段时间内高密度化,短时间将光子打在对象物质上,有时也可通过两个及其两个以上的光子的吸收使照射对象物质电子激发。

不过,与激光相比,通常的光源由于光子以相当长的时间间隔飞来,为了得到照射对象物质发生电子激发所必要的能量,由于不能将

首先飞到的光子的能量保持在定常轨道和激发轨道间,所以根本不可能发生2光子吸收和多光子吸收。当然,即使在这种情况下,像热化学反应的情况那样可以通过催化剂获得必要的能量。

激光化学反应

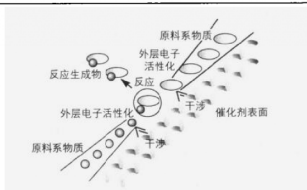
作为化学反应的对象,由激光照射电子所激发的物质,或者由物质系统激发的电子,寻找使系统总能量处于稳定化的稳定轨道。这时如果返回到原来的轨道,不发生化学反应。

激发电子在寻找稳定轨道的过程中,与物质和物质系统内的其他电子相互作用,如果取不同于原轨道的其他轨道,那么发生化学反应。这就是在本文开头所说明的所谓化学反应是“在参与的原子和分子的相互作用中,基于各自的外层电子的相互作用的重新排列”的真正的意思。

在物质或物质系统作为能量吸热的场合,其大部分都作为分子振动被吸收,在上述意义下,原则上电子不被激发。附加条件是由于可以认为分子振动指的是作为它的一部分的电子以及电子振动的激发的缘故。对于分子系统,电子的振动叫做振动激发,通过施加高压缩短意图发生反应的分子间的距离,诱导这个电子和其他电子的相互作用,相互的外层电子重新排列即发生化学反应。不过,热·统计过程,即使在好的情况下也就是勉强超过反应阈值的程度。在许多情况下,像前述那样可以借助于催化剂超过反应阈值来完成反应。

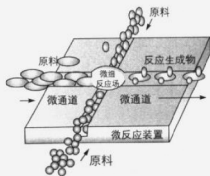
也就是,如图3所示,如果借助于催化剂,热·统计过程中的化学反应,仅在催化剂作用的部分,对反应对象物质能达成最低水平的电子激发。

不过,这与所费功夫相比不仅仅达到的水平低,如果适当选择光源,与能高效产生热·统计过程中不可能的高水平电子激发的激光化学过程相比,也只能说是程度很低的过程。即由激光化学高效地引起电子激发以及可能产生高水平的电子激发,在图4所示的微反应装置的微反应场,可以诞生迄今没有的化学反应和化合物。因此,激光化学可以诞生基于新化合物的新功能物质。



如果宛如在漫画上看到的那样来说明催化剂(固体催化剂)的有效性的话,结果是其自身并不发生反应,而是其外层电子干涉原料系各物质的参与反应的外层电子。例如,通过碰撞给予能量,瞬间使得原料系各物质的外层电子实现活性化,由此原料系各物质的外层电子瞬间越过生成反应的反应壁垒,该外层电子互相一起使得系统整体的能量保持稳定,并使得新外层电子相互间的关系保持协调完成生成反应。

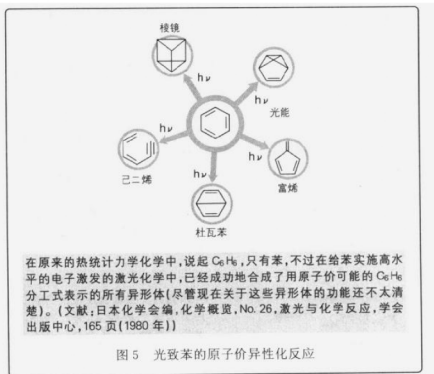
图3 催化剂表面的示意图



一般地分割纳米级的反应区域,微米级比较适当。在微米级的反应装置中,流路为 $100\ \mu\text{m}$ 程度的微通路。因此,液流微层流。由于那里的分子扩散不伴随紊流扩散,如果去掉层流方向的力学矢量就变成了有秩序的准静态的扩散,由于这种意义下的扩散速度快且热移动也变快,反应控制变得容易,纳米级的反应控制也变得可能。

图4 微反应装置的微细反应场

例如,在一贯的热·统计力学化学中,说起 C_6H_6 ,除了苯再也没有其他东西,不过,通过对苯实施高水平的电子激发的激光化学,正如图 5 所示的那样,成功地合成了用原子价可能的 C_6H_6 分子式表示的所有异形体。



另外,通过激光化学,可以有选择地合成互为光学异形体的物质。不仅限于激光,光/电磁波也是横波,在传播方向上垂直振动。像太阳光等那样的有各种各样波长、相位的光的光源,其横波的振动面也是各种各样,甚至有振动面螺旋状旋转的光。这种光叫做圆/椭圆偏光,有右旋和左旋,通过选择使用右旋或左旋的特定的圆偏光或者椭圆偏光的激光,偏向镜面对称的任一方的电子激发都是可能的,甚至可以分开制作光学异形体。

化学 · 原材料 · 环境领域

仅制造所希望物的有机合成

京都大学 化学研究所

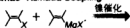
山口 茂弘, 玉尾 皓平

已经
实用化长期
(约 40 年以上)

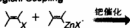
通过充分应用使用迁移金属催化剂的精密有机合成法,能自由自在地制作具有所希望的尺寸、形状和性质的分子。利用该技术实现面向将来的分子电子元件的材料开发正在紧锣密鼓地进行中。

250

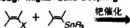
Tamao-Kumada Coupling



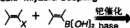
Negishi Coupling



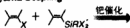
Kosugi-Miyata-Stille Coupling



Suzuki-Miyaura Coupling



Hiyama Coupling

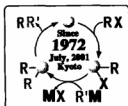


Sonogashira Coupling



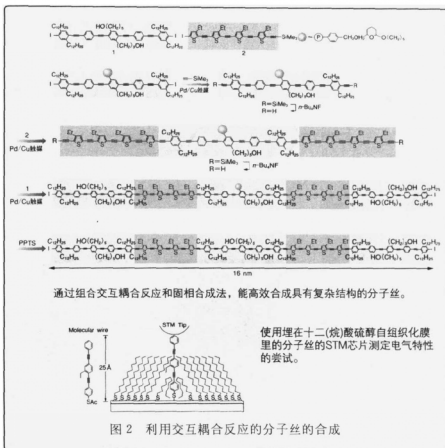
X = 卤素

一系列的交叉耦合反应的各自的反应方法论已经建立,并已经成为 π 共轭系列纳米分子合成的强有力的手段。



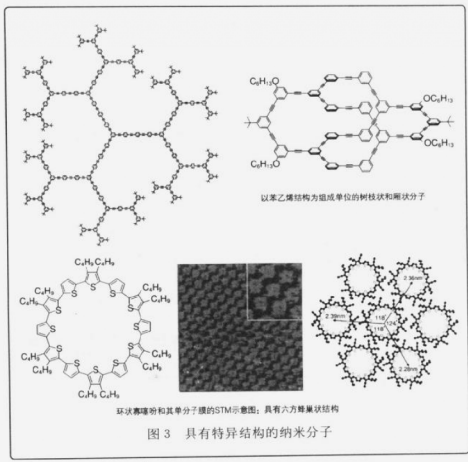
2001年,为了纪念交叉耦合反应发现30周年,在京都召开了交叉耦合反应国际会议。上图会为徽,是仿造典型的催化剂环。

图1 使用迁移金属催化剂的交叉耦合反应



为了制备分子水平驱动的计算机等将来的分子电子元件,需要制作作为其部件具有特定的尺寸、形状和性质的分子。例如,长度是数纳米,具有电子易于流动性的棒状分子的丝就属于这样的情形。通过充分应用使用迁移金属催化剂的最尖端的有机合成法,有选择地仅制作出这些所期望的东西是可能的。这里介绍这种合成的基本方法论和纳米分子合成的几个实际的例子。

制作纳米尺度的“大”分子需要有方法将它的构成单位一化合物连接在一起。其中一种有效的方法是使用镍错体和钯错体等迁移金属催化剂(它是以迁移金属为中心的分子状错体,如果在反应系统中有少量的它的话,能加速、促进反应)的“交叉偶合反应”(图1)。所谓

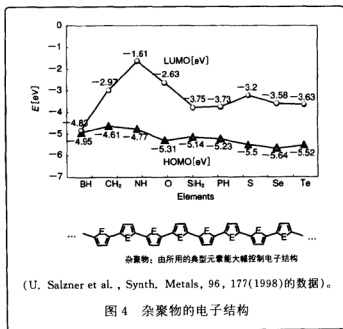


“交互耦合反应”是指求核性有机基置换结合在芳香族或 olefin 等的 sp^2 混成碳元素上的卤素原子,从而形成碳—碳结合的反应。 sp^2 混成碳元素上的求核性有机基置换反应原本是非常困难的反应,但通过使用迁移金属催化剂就变得有可能使反应高效地进行。如图1所示,作为求核性有机基,使用 sp^2 混成碳元素金属化的格利雅试剂、亚铅化合物、锡化合物、硼酸、硅化合物等各种有机金属试剂,能够产生 sp^2 碳— sp^2 碳结合。另外,通过使乙炔在铜催化剂作用下在氨络物中发生反应,也可能形成 sp^2 碳— sp^2 碳结合。使用这个“交互耦合反应”,能够在“tailor-made”上制出纳米分子。

作为分子电子元件,需要使一个一个的分子具有整流、放大、记

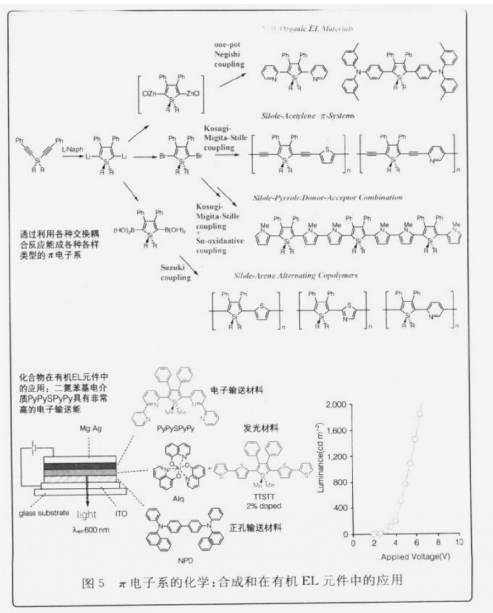
忆、运算等功能。其第一步是首先确立能正确测定单一分子的物性的技术。例如在希望测量作为某分子丝的单一分子的电气特性的情况下,需要合成特定长度的分子丝。由这样的观点,目前使用上述交互耦合反应法已经合成了各种各样的具有 π 共轭骨骼的分子丝。图2是其合成例子。而且,最近已有关于使用实际合成的分子丝测定其电气特性的报告。

除了上述棒状分子丝以外,使用上述交互耦合反应法还能实现叫做树石的树状分子、笼状分子、环状分子等各种形状的纳米分子的合成。我们期望这些新纳米分子具有源于其形状的特殊性质和功能。例如, π 共轭连成环状的寡噻吩有数十纳米的空洞,希望形成通路结构或纳米管,将C₆₀等富勒烯分子编入其中。



对于分子电子元件的开发来说另一个重要的事情是产生所希望的电子特性,即产生具有所希望的电子结构的纳米分子。其中一种手段是将“典型元素”编入 π 共轭骨骼的电子结构的控制。例如,我们看一下由含有一系列典型元素的五边形所连成的一维聚合物—杂聚物

的电子结构,其电子结构在很大程度上依存于典型元素的性质。特别是理论计算表明,在以氟和硅为中心元素的情况,具有相当小的带差(图4)。通过控制带差能控制电阻等导电特性。例如,预计具有0 eV带差的具有非常小的电阻,希望将它用作易于流过电流的分子丝。现



在,仍然还没有达成含有氟的环的合成,不过,关于以含有硅的环为组成单位的低聚物、聚合物,以笔者为中心的小组正在进行集中精力的研究(图 5)。这种情况下,交互耦合反应起着重要的作用。另外,在实际合成的分子中,由吡啶环的组合构成的电介质具有起因于硅效应的电子输送能力,作为下一代显示材料的有机电场发光元件的实用化正在研究中(图 5)。

以上已从有机化学到分子电子元件的实现的手段为例介绍了使用交互耦合反应的合成的重要性和由此制备新纳米分子的可能性。确立新技术,关键是作为其基础材料的新物质的制备。在这一点上可以说有机化学特别是有机合成化学将担当非常重要的作用。



化学 · 原材料 · 环境领域

用小孔进行物质分离的膜技术

东京大学 研究生院

山口 猛央

已经
实用化

分离膜可分为其膜材料具有 \AA 和纳米大小的小孔的膜,根据细孔的大小和性状可以进行物质的分离。如将海水变成饮用水的逆浸透膜,分离酒精和水的浸透气化膜,由污水制造干净水的纳米过滤膜。如果孔为微米尺度,则过大,不过,放在家庭用的净水器里的膜也可以由细孔的大小来除去细菌等。

所谓膜,简单地是指开有许多小孔的薄膜。由于膜材料的细孔,大尺度的溶质通不过去,只有小尺寸的溶质和水等溶剂能通过,在薄膜的对面进行分离。

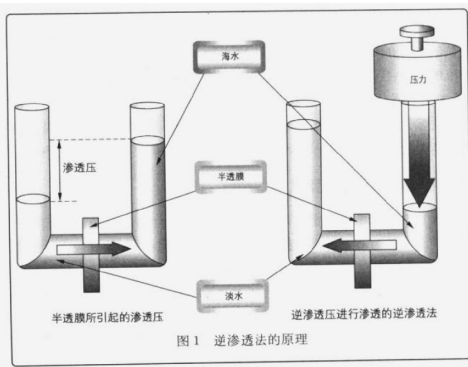
作为使用膜的分离法,有将压力差作为驱动力,有选择性地让溶剂通过的分离法。根据细孔的大小可以对膜进行分类,即可以分为具有分子大小的细孔的逆浸透膜、有数纳米尺度的细孔的纳米过滤膜、数十纳米尺度的限外过滤膜、微米尺度的精密过滤膜。

① 逆浸透膜

首先考虑由海水制造饮用水的逆浸透膜。海水中溶解有 3 wt% 程度的盐。海水由于太咸不能应用。在 高分子中,有水能通过高分子链的间隙、而溶于水的盐离子通不过的物质。人造丝(醋酸纤维素)和

合成纤维等是其代表。

如图 1 所示,在只有水能通过半透明膜的两侧分别放入淡水和海水。于是产生浸透压,淡水向海水侧移动。这时,如果给海水加比浸透压高的压力,水就从海水侧向淡水侧移动,生成新的淡水。这就是逆浸透膜分离法的原理。通常海水的浸透压在 20 个大气压以上,逆浸透法给海水加 50 个大气压的压力。饮用水不足的中近东国家和日本的冲绳等都利用该方法由海水制作饮用水以帮助人们的生活。另外,日本的福冈县正在建造利用逆浸透法的制水工厂。



② 纳米过滤膜

与像海水那样 3 wt% 和盐浓度高的情况不同,大多数情况是从盐浓度为 1 wt% 以下的水溶液提取水。例如在北美,湖泊的水含有盐,有不能作为饮用水的问题。另外,在工业上,脱脂粉乳、酱油、氨基酸的精制等的食品制造,半导体工厂中洗净所用超纯水的制造中,必须

将水从低浓度的离子和有机物中分离出来。这时,由于离子浓度低浸透压也低,即使不给水溶液加很大的压力,水就可以向淡水侧移动。

如果想尽可能不使用能量,从水和离子以及有机物的混合溶液中仅透过水,应该怎么办呢?另外,如果想在比较低的压力下仅透过水又该如何办呢?

这时,膜薄型化和加大膜的细孔是解决该问题的一种方法。即使薄型化膜,水以外的离子等也不会透过,不过,如果加大细孔,离子将会透过。因此,如图2所示,利用电荷来进行分离。纳米尺度的细孔仅靠大小是不能完全阻止离子的透过的。不过如果在细孔的表面加固定的负电荷,带负电荷的离子由于电荷的排斥就通不过去了,带正电荷的则可能可以通过。不过只要不加电,就不会仅有正离子通过,溶液的带电不会发生大的偏向,只能通过相同量的正负离子。也就是说,如果纳米尺度的细孔带电荷,就能阻止离子的透过。由于细孔的尺寸比较大,与逆透膜相比水更容易通过。因此,不太消耗能量地制备淡水是可能的。作为纳米过滤法该技术已经广泛应用于工业领域。

③ 限外过滤膜、精密过滤膜

限外过滤膜是用数十纳米尺度的细孔进行分离。例如让我们看一下蛋白质的精制。蛋白质根据种类不同其大小也不同,具有数十纳米程度的尺度。限外过滤膜备有各种各样尺寸的膜,根据蛋白质的种类决定所使用的膜。膜的细孔径不是用其大小而是用截止分子量这个数字来表示的。这是由能透过膜的蛋白质等的分子量的极限表示的数字。

精密过滤膜不是纳米技术,是具有微米尺度的细孔的膜,可以用它从水中除去细菌等微米尺度的异物。

近年,O157和隐孢子等以及水和食品中混有细菌,引起中毒的事件时有发生。另外,农药和环境荷尔蒙等比较小成分的混入也渐渐地成为了令人关注的问题。现在所用的水处理技术,无法从水中去除或分解这些溶质。人们对使用膜的高净水处理技术寄予厚望。我们认为对这里所列出的逆浸透膜、纳米过滤膜、限外过滤膜、精密过滤膜进行适当的组合,就能完成净水处理系统。

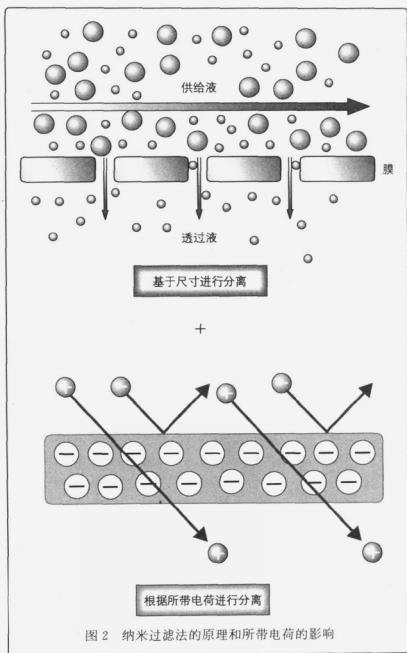


图2 纳米过滤法的原理和所带电荷的影响

这里,以现在工业用的分离膜为中心,概述了分离膜和纳米技术。即使现在,包括医疗在内的许多领域也还在使用人造膜,不过与我们身体上的细胞膜还有很大的不同。例如,人造膜总是呈现出相同的分离功能,而生体膜以信息信号为中介,在必要的时候,仅透过必要的物质。

如果人造膜能呈现与生体膜相似的功能,我们确信它的应用将扩展到更多的领域。这时,纳米技术应该是最重要的因素。

化学·原材料·环境领域

使用超临界流体制备超微粒子

东京农工大学 工学部

内田 博久



超临界流体具有与液体溶剂不同的特异的溶剂特性。由于是环保型溶剂,作为下一代溶剂受到了广泛的关注。将超临界流体应用于纳米技术就可以容易地制备出迄今为止使用液体溶剂的技术难于制备的从纳米到微米的超微粒子。

物质对应于不同的温度、压力等外部条件分别呈现气体、液体以及固体三种状态(图1)。超过临界点的高温高压状态叫做“超临界状态”,超临界状态的流体叫做“超临界流体”。由于“超临界流体”具有许多与普通的液体溶剂不同的优良特性,作为打破溶剂就是液体这一迄今为止的固有概念的下一代溶剂受到了广泛的关注。

如图2所示,由于“超临界流体”的密度可以从非常稀薄的状态到与液体相当的密度连续变化,使得大幅地控制各种物性值成为可能。进一步,由于“超临界流体”粘度低而且扩散性高,兼具液体和气体的优点的输送物性。另外,在临界压力附近稍微的压力变化就会使“超临界流体”的密度增加很多(图3),与此同时,对于“超临界流体”的物质的溶解度在临界压力附近也会发生大的变化(图4)。利用“超临界流体”的这种优良的溶剂特性,酒花浸膏的提取、咖啡豆的脱咖啡因、废弃物的超临界氢氧化法处理等这些使用液体溶剂原理以及技术上

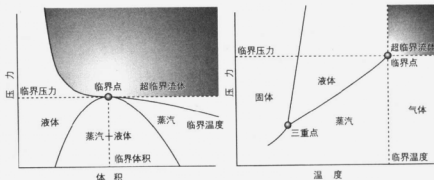


图1 纯物质的状态图

超临界流体定义为超过临界温度以及临界压力的非凝缩性高密度流体。也可以广义地定义为超过临界温度的流体,不过本书采用前面的狭义定义。

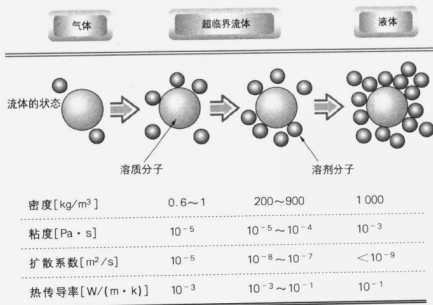
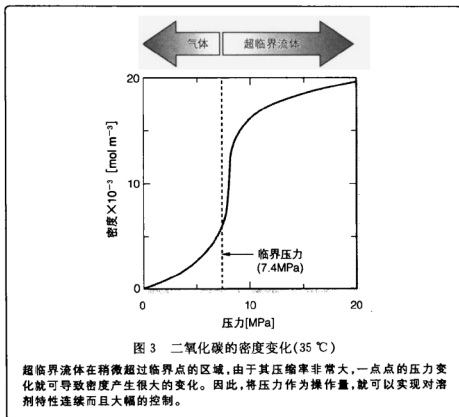


图2 气体、液体以及超临界流体的比较

超临界流体,可以使其密度从稀薄的状态到相当于液体的高密度状态连续变化,并进一步同时具有低粘性、高扩散性、高热传导性这样的液体和气体的优点。

非常困难的过程已经实现了工业规模的实用化,期待将它应用于各种领域。在纳米技术领域,已经提出了以超微粒子制造为目的、利用超临界流体的新结晶化技术。



如图 4 所示,可以通过压力的变化来大大地改变对于“超临界流体”的物质的溶解度。因此,利用该性质,在“超临界流体”溶解物质后,如果让它通过非常细的喷嘴喷出到大气压附近,“超临界流体”膨胀,低密度化为气体状态,由于溶解度减少,溶质的过饱和度急剧增加析出固体。这种方法叫做急速膨胀法(RESS)。由于在 RESS 法中,以接近于音速的速度得到高过饱和度,所以可以容易地制备从纳米到微米尺度的(超)微粒子。图 5(1)给出了 RESS 法的示意图。来自容器的溶剂被加压泵加压,通过热交换器就成为超临界流体。通过溶质

电池超饱和溶解溶质的超临界流体,通过为了防止溶剂的凝固而加热的膨胀喷嘴(1 mm 以下)喷出,实现溶剂和析出的结晶的分离。在结晶收集板上回收析出的结晶。并且通过改变膨胀前超临界流体的温度和压力、膨胀喷嘴的内径、长度、形态和温度等可以改变所得到的结晶的大小和形态。RESS 法可以适用于有机、无机化合物和高分子等能在超临界流体中溶解的物质。作为超临界流体,对象物质在有机化合物和高分子的情况主要使用二氧化碳,无机化合物的情况主要使用水。作为类似的方法有,将溶解有溶质的超临界流体通过喷嘴直接喷射进水溶液中的 RESAS 法(图 5(2))和将溶质饱和的超临界流体通过喷嘴急剧膨胀到大气压附近利用温度降低效应实现结晶化的 PGSSS 法(图 5(3))。

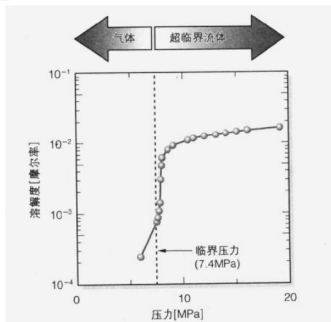
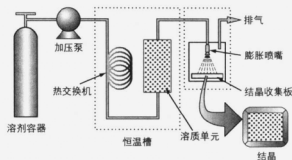


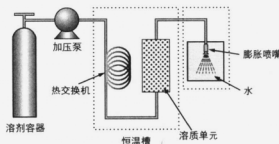
图 4 对于超临界二氧化碳茶的溶解度(35 °C)

由于一般来说,物质的溶解度正比于溶剂的密度,所以对于超临界流体的溶解度在临界点附近会发生大的变化。也就是说,由于通过压力能控制溶剂的溶解力,可以使一种溶剂具有与其他种类的液体溶剂相匹配的溶解力。



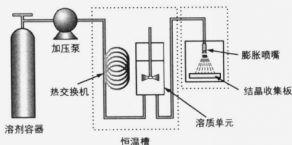
(1) RESS 法

RESS 法是英文 Rapid Expansion of Supercritical Solutions 法的缩写。让饱和溶解物质的超临界流体通过非常细的膨胀喷嘴喷出到大气压附近,通过急剧增加物质的过饱和度从而析出固体。



(2) RESAS 法

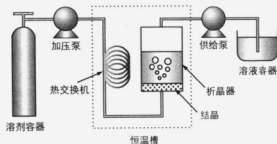
RESAS 法是英文 Rapid Expansion from Supercritical to Aqueous Solutions 法的缩写。它是让饱和溶解有不溶于水的物质的超临界流体通过非常细的膨胀喷嘴直接喷射进水溶液中从而析出固体的方法,用于制成悬浊液。



(3) PGSS 法

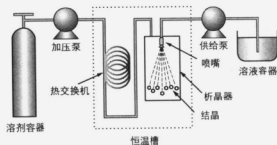
PGSS 法是英文 Particles from Gas Saturated Solutions 法的缩写。它是让在溶液中饱和的超临界流体通过非常细的膨胀喷嘴急剧膨胀到大气压附近,利用焦耳-汤姆逊效应引起的温度下降而产生结晶的方法。

图 5 急速膨胀法的示意图



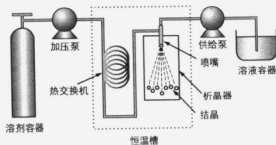
(1) GAS 法

GAS 法是英文 Gas Anti-Solvent Recrystallization 法的缩写。它是在溶解有物质的溶液中加入不溶解该物质的超临界流体,是相举动发生变化从而使物质结晶化的方法。



(2) ASES 法

ASES 法是英文 Aerosol Solvent Extraction System 法的缩写。它是将溶解有物质的溶剂(溶液)通过喷嘴喷射到该物质的贫溶剂的超临界流体相上,析出固体的方法。



(3) SEDS 法

SEDS 法是英文 Solution-Enhanced Dispersion of Solids 法的缩写。它是将溶解有物质的液体溶剂(溶液)在喷嘴内混合分散进超临界流体,然后将其喷射进结晶析出器而析出固体的方法。

图 6 贫溶剂添加法的示意图

在均匀溶解物质的溶液中,加入第二种不溶解该物质的溶剂,相举动发生变化的物质结晶、析出,利用这种现象的结晶化方法叫做“贫溶剂添加法”。作为贫溶剂利用超临界流体的结晶化方法叫做“GAS法”。图6(1)给出了“GAS法”的示意图。在晶体析出器内的常压下,对于溶质溶解在液体溶剂而形成的溶液,加入可溶解于液体溶剂的超临界流体,于是超临界流体溶解于液体溶剂,溶液的体积产生很大的膨胀。结果导致溶解有超临界流体的混合溶液的溶解力下降,析出结晶。通过改变超临界流体的压力、温度以及超临界流体的导入速度,可以改变结晶的粒径和形状等。特别是超临界流体的导入速度非常重要,一般来说,如果导入速度越快,那么就越好得到小而均匀的粒子。“GAS法”可以适用于像火药等不能机械粉碎的物质和不溶于超临界流体的物质。一般使用二氧化碳、溶解有超临界流体以及溶质的溶剂作为超临界流体。在“贫溶剂添加法”中,超临界流体和溶液的导入方法是决定结晶大小和形状的重要因素。因此,作为其他的“贫溶剂添加法”有,将溶解有物质的液体溶剂通过喷嘴喷射进该物质的贫溶剂的超临界流体相中,析出固体的ASES法(图6(2))和将溶解有结晶的液体溶剂在喷嘴内和超临界流体混合分散,然后喷射进晶体析出器内而析出结晶的SEDS法(图6(3))和PCA法等。

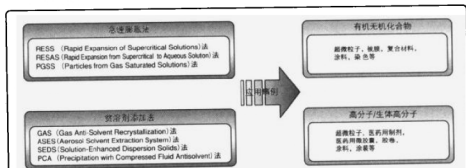


图7 利用超临界流体的结晶化技术与应用例

利用超临界流体的晶体析出技术在以超微粒子的制造和涂料等为首的许多领域中的应用例正在研究中,不过其中对它在药物输送系统和微胶囊制造中的应用寄予厚望。

利用超临界流体的结晶化技术,已经在如图 7 所示的许多应用事例中进行了研究,并被证明可以作为现有结晶化技术的有效替代技术。特别是,作为不使用有机溶剂的安全技术,它在医药行业的应用正在积极进行中。这些技术都是非常新的,虽然迄今为止还没有实用化的事例,不过由于超临界流体技术是环保型的技术,可以预计作为今后的纳米技术的支持技术,它将得到更大的发展和广泛的应用。

化学·原材料·环境领域

通过机械融合制备功能复合粒子

细川微细化 研究开发部
横山 丰和

已经
实用化

短期
(3年以内)

中期
(5~10年)

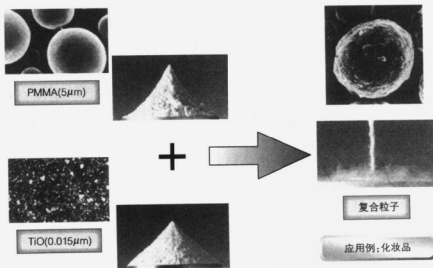
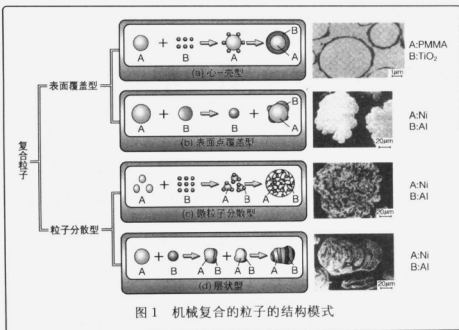


机械融合是通过给固体微粒子加力学力,干式直接结合各种微粒子从而制备复合化微粒子的技术。据此能产生不仅兼备各种成分特征而且被赋予了新功能的复合粒子,它们可以应用于各种各样的领域。

机械融合是通过机械方式给粒子提供力学力能使其活性化,实现粒子之间结合的粒子复合化技术。机械方式的粒子复合化具有干式且结合过程简单以及材料的组合和配比等变化范围大等优点。

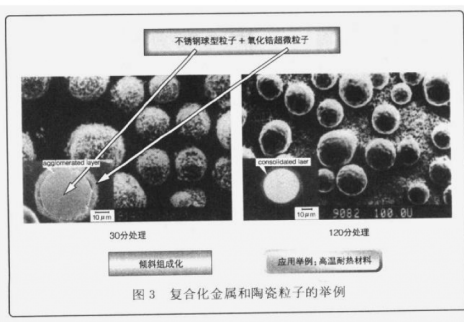
粒子复合化模式如图1所示大体上可以分为两种。第一种是在核粒子的周围粘附微粒子,第二种是微粒子在粒子中相互分散。当制备表面覆盖型复合粒子时,作为核粒子,通常使用微米以上的微粒子,而微粒子虽然与材料的种类有关,但一般使用像纳米粒子那样的微粒子。这样,如果像纳米粒子那样微细,那么粒子单位重量的表面积就变得非常大而且表面的活性度增强,易于和其他的粒子结合。

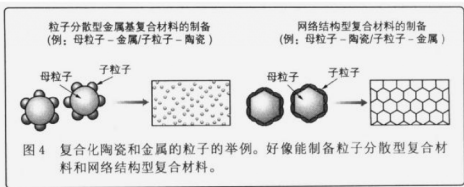
通过这样复合化粒子,就可以使粉体的各种特性特别是与粒子表面有直接关系的物性,如流动性、带电性和液体的亲和性、反应性、溶解性等发生变化。图2是将球形树脂粒子(PMMA,平均 $5\mu\text{m}$)作为主粒子,而氧化钛(平均直径 15nm)作为从属粒子进行机械方式的粒



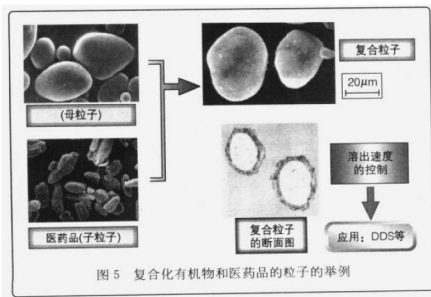
子复合化处理的示例。原来的两材料的流动性都比较差,且具有大的安息角(粉体体积物的棱边和水平面所形成的夹角),不过,复合粒子呈液体状易于流动,流动性得到了很大的改善。其复合粒子的断面结构如图 1(a)的照片所示,具有典型的核壳型的表面覆盖型结构。这些粉体能应用于具有防紫外线功能的粉底那样的化妆品。

使用机械融合这样的机械方式的粒子复合化方法有可能实现更硬材料的粒子之间的复合化。例如,图 3 是在不锈钢球形粒子(平均直径 35 μm)上复合化氧化锆纳米粒子的例子。由同图的断面照片可以看出,氧化锆纳米粒子在主粒子的表面上形成了一覆盖层,并且随着处理的进行,逐渐变得致密起来。这样的复合粒子,作为接合金属和陶瓷这样特性具有很大差别的材料的一项技术,正在考虑将其应用于逐渐改变其组成的“倾斜组成材料”中。图 4 给出了陶瓷和金属的粒子复合化的组合示例,它显示陶瓷微粒子分散于金属晶格中的粒子分散型复合材料和具有金属的网络结构的导电性陶瓷材料的开发是可能的。





另外,也在研究机械方式的粒子复合化在功能性制剂中的应用。图5给出了将医药品的粉碎品作为从属粒子复合化在淀粉粒子的表面的例子。在这里,分数次进行从属粒子的复合化处理,这样,表面层就呈现出多重结构。通过像这样将医药品覆盖在赋形剂的周围叫作涂医药品。控制其溶化的速度,使其在必要的部位溶解和起作用。苦药在口中不溶化而在胃里发挥效果,或者以提高难溶医药品的溶化率为目的的粒子之类的设计加工也在研究中。



这种粒子复合化技术的一个方向是如何对应大量处理,利用“压

缩剪断型机械融合处理”现在已经完成了增产 1~200 升的技术。另一个课题是处理时的机械发热问题,通过使用制冷剂和在结构上下功夫,导入能对应于耐热性比较差的材料的冷却和温度控制机构。另外,在氧和水分等的反应是问题的系统中,正在改良为能在不活性气体或真空中能处理的材料。进一步,在真空中而不是暴露于大气中进行机械融合处理后的材料的压密和烧结的实验装置也在开发中。

最后,我们将简述将来的课题。作为这种机械方式的粒子复合化技术的应用领域,如图 6 所示,在控制粒子表面的化学结构和溶解性、界面特性等表面化学特性的催化剂、逸出控制、分散凝集性的改善中的应用,或者控制光学的、热的、力学的以及电磁等物理特性以改善光的遮蔽性、耐热性、粉体的流动性与带电性等在各种材料领域中,这些技术的应用正在研究中。进一步,将来通过利用表面多层结构和表面覆盖粒子的凝集构造新粒子的多维微粒子复合型粒子或者充分利用粒子表面的纳米结构,对粒子进行精密的设计加工,扩大了制备出具有多功能、高性能的微粒子材料的可能性。

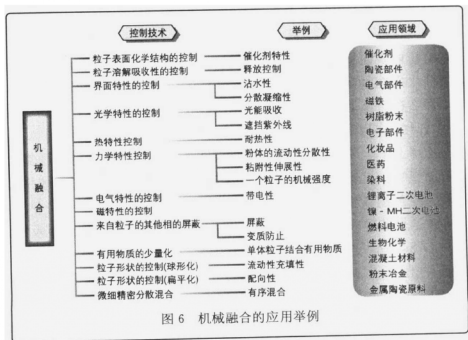


图 6 机械融合的应用举例

化学 · 原材料 · 环境领域

功能涂料纳米技术

资生堂 产品开发中心

福井 宽

立即
实用化

粉末状粒子(粉体)用在各行各业中。过去利用粉体的自然的表面。自然表面有许多促进化学反应的催化活性点,当粉体和其他什么成分共存时,使得共存成分劣化。因此,通过表面涂纳米涂料,去掉其负面部分并进一步给表面所期望的性质,制造功能性粉体。通过该技术可以使包含粉体的复合体的功能获得飞跃提高。

给粉体表面涂层的最好方法是在粉体上形成非常薄的聚合物膜,去除催化活性,给该膜某种功能。

那么在粉体上制非常薄的聚合物膜时应该怎么办呢?在粉体中有“多孔性”,即粉体开有许多小孔。用液状的东西涂在这种粉体上,孔就被堵上了。因此所考虑的是气体方法。气体在粉体的表面聚合是所期望的。另外,已经清楚如果能制成网格状的聚合物,就能用非常薄的聚合物膜作涂层。这时气体的成分是四甲基四硅氧烷分子。它的分子是硅的一种,有四个 Si-H 基反应性部分。Si-H 间相互反应,以 Si-O-Si 的形式相互连接。由于发生反应放出氢气,从放出氢气的量可以知道反应进行的情况。这样,气体的成分是具有四只手的环状硅,这四只手和粉体表面上的手分别握手。于是,像图 2 的 1 mm 厚的硅网格就覆盖在了粉体的表面。可以认为其反应是粉体表面的催化活性点和吸附在表面的微量水之间发生的。

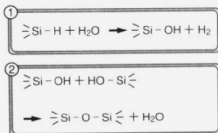
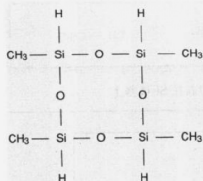


图1 四甲基四硅氧烷的结构和 Si-H 基的反应机制

下一步是添加功能,由图2可知,表面的网格状聚合物还有手多余。在该手上可以像图3添加不饱和化合物。这里通过选择 R 就能附加各种功能。

如上所述,功能性纳米涂料经过图4的两个阶段来制备。第一阶段是环状硅纳米涂料。它是实用气体化学蒸着法的一种。第二阶段是在剩余的 Si-H 基上附加不饱和化合物,制成功能性粉体。

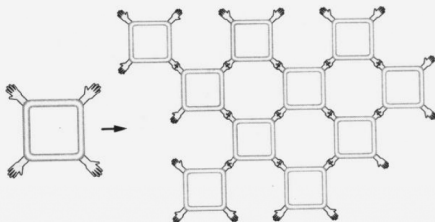


图2 表面筛结构的形成示意图

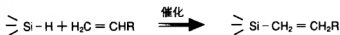
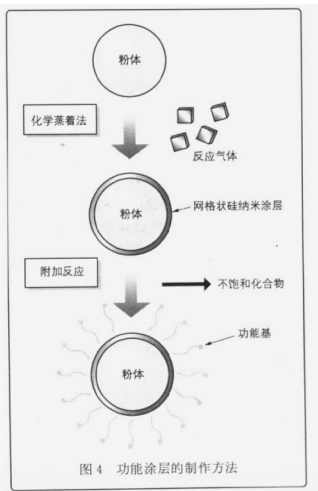
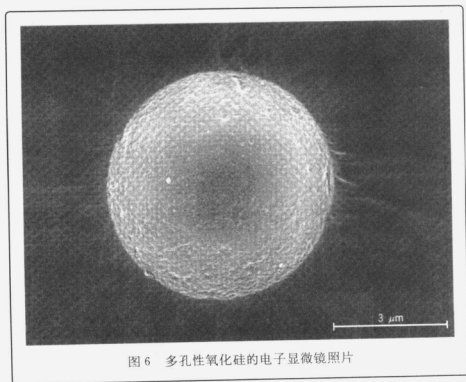
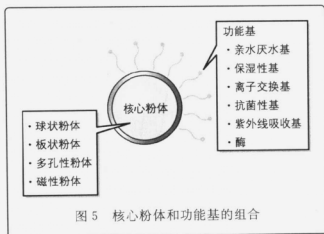


图3 不饱和化合物附着在 Si-H 基上



由于这样生成的粉体的催化活性被封锁,共存成分就难于变质。另外通过附加功能性基,就能附加亲水、厌水的湿控制、抗菌性和紫外线吸收等功能。通过核心粉体和功能性基的组合就可以制成图5所



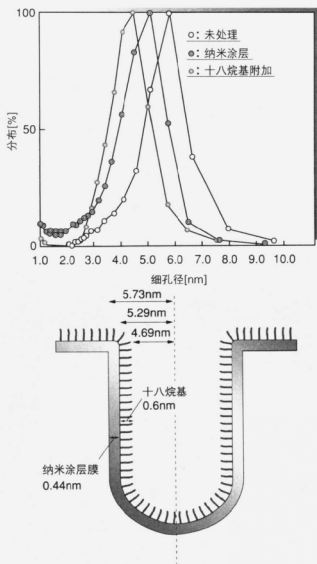


图7 附加多孔性氧化硅的涂层和十八烷基所引起的细孔径的变化

示的各种功能性粉体。

作为功能性纳米涂料的应用事例,可以举出不使香料和油脂劣化的化妆品。例如如果附加烃基,就变得和油易于混合,并且颜色鲜艳,

可在口红中使用它。另外在使用前是固体的,如果用海绵取,就会很快变成液体的有趣的粉底也是应用这种粉体的一例。添加易于沾水的粉体具有改善皮肤状态的效果,由于具有亲水和灰水两性质,用在两用粉底中。

最典型的应用例子是高速液体桃色版用填冲剂。原来的填冲剂是将羟基直接植在硅石上。本方法是在硅纳米涂层以后再植羟基,所以具有很强的耐碱性。有数据显示即使细管中也可以均匀涂层。图6是填充剂中所用的直径5 μm 的球状多孔性硅石的电子显微镜图片。那么,虽然比较难理解,这里均匀地开有6 nm的小孔。图7是孔的大小的测量数据。未处理时,有平均直径5.73 nm的非常小的孔,涂层后,平均直径变成了5.29 nm。孔的大小的分布也平行移动,不管哪个孔都小了约0.44 nm。由此可以知道,不是堵纳米级的孔而是用均匀的约0.5 nm厚的膜进行了纳米涂层。如果植基,孔进一步平均变小0.6 nm,它也可以均匀植上。通过涂层能够进行纳米级的表面设计。

关于在已经实用化的化妆品和充填剂中的应用以上作了说明。在图5中使磁性的粉体具有抗菌功能,就能制出可用磁铁回收的抗菌粉体。如果功能性基使用反应性高的东西,就能附加酶。由于核心粉体和功能性基可以进行这种多种多样的组合,有希望用在高附加价值的领域。

化学·原材料·环境领域

表面涂陶瓷的人造细胞

奈良尖端科学技术大学院大学 物质创成科学研究科
片桐 清文, 菊池 纯一



已经开发了具有和生物细胞膜相似的构造,其表面涂有陶瓷的纳米尺度的独特脂质微小球。这种新型的混合,作为发挥有机-无机复合材料所特有功能的人造细胞膜,希望应用于药物输送系统、纳米原子炉、分子器件等。

生命的基本单位细胞包在细胞膜里,其膜厚仅数十纳米。蛋白质和糖分子在细胞膜上结合,其构造的基本单位是叫做脂质的有机分子的集合体。一般地,制造细胞膜的脂质以易溶于水的亲水基为头,并具有两条油性质的厌水基的腿。脂质头面向水相,二维集合到两个分子厚就成为膜。包含有遗传信息的核和产生能量的线粒体这样的细胞内小器官也被同样结构的脂质二分子膜覆盖。这样,脂质膜对于进行生命活动是不可或缺的,并不仅仅是形成区域,在其膜上排列各种分子组件,还作为制造分子间无布线的通信网的纳米尺度的基板。

那么,能否人工制造这样的细胞膜呢?实际上比较简单的制造是可能的。也就是说,将生体的脂质或者类似构造的人造脂质分散在水中就可形成具有类似构造的微小球。这种脂质微小球叫做脂质体,过去在将药物输送到体内特定位置的药物输送系统中一直利用它。不过脂质体有一个缺点,即如果有一点点冲击,脂质体就会破坏。作为实用的分子原材料显得强度不够。相对于实际细胞中的蛋白质和多糖等的高分子补强膜,人造的没有这种功能。

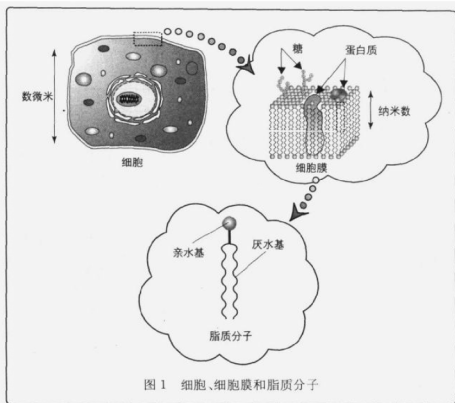


图1 细胞、细胞膜和脂质分子

因此,下功夫设计制作人造细胞膜的脂质分子,使得亲水基具有陶瓷的构造。也就是说,用高强度构造的陶瓷涂膜形成微小球的膜的表面。组合表示小胞体的“some”和陶瓷“ceramics”,于是该脂质微小球命就名为陶瓷胞体“cerasome”。陶瓷胞体具有陶瓷的坚韧性,膜结构被补强,完全能克服脂质体的问题。陶瓷胞体打破了用有机物制造细胞膜这一生物系统的常识,开发了人造细胞。

对于陶瓷胞体的原料,在具有2根碳氢链分子的头部导入陶瓷基质硫元素的烷氧基。在其头部的结构,由于利用了称为由溶液制备出陶瓷的溶胶凝胶体方法的技术,通过酸处理,能够在室温下形成硫元素原子和氧原子相互连接的石英结构。制作陶瓷胞体时也利用了相同的原理,进行同样的酸处理(图3)。于是烷氧基部分发生反应变成亲水的盐酸苄丙酰胺基,另外分子自组织集合形成二分子膜。进一

步,在形成膜后的表面,盐酸苄丙酚胺基自己相互间发生反应,与石英相同的化学键发达,最后成为陶瓷胞体。这种陶瓷胞体直径为 200 nm,膜厚 5 nm,表面的陶瓷层不足 1 nm。

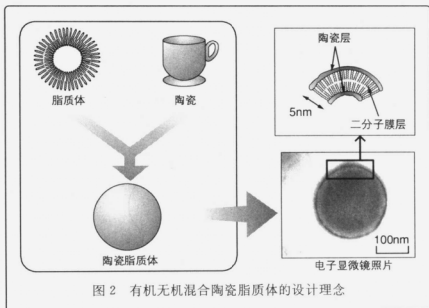


图2 有机无机混合陶瓷脂质体的设计理念

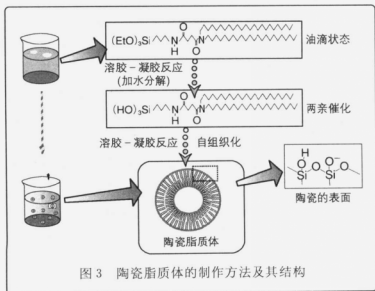


图3 陶瓷脂质体的制作方法及其结构

这样获得的陶瓷胞体能够用于什么呢？图4试举了其几种可能性。首先，有上述脂质体的应用例中提及到的药物输送系统。这里，陶瓷胞体与脂质体不同，其意义就在于表面是无机物。在人体中有像骨头这样的有机无机复合体，众所周知其无机物的主成分羟磷灰石，非常易于溶于盐酸羧丙酚胺基。因此当患骨髓炎的骨病时，作为在其患部能慢慢释放的微胶囊的应用值得期待(图5)。

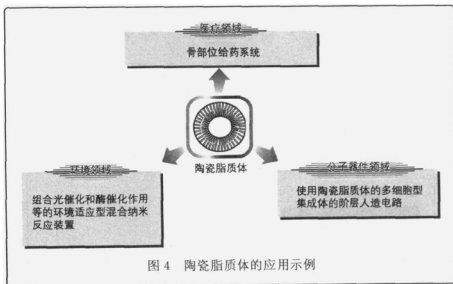


图4 陶瓷脂质体的应用示例

283

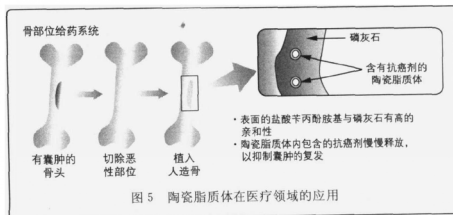
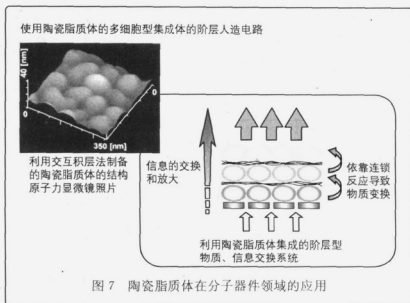
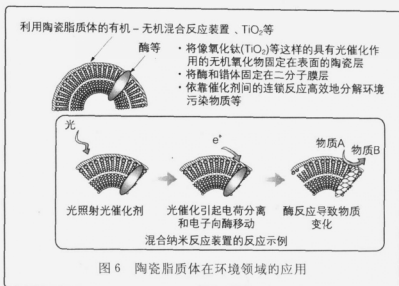


图5 陶瓷脂质体在医疗领域的应用



另外,陶瓷胞体表面的陶瓷层换成石英以外的东西仍是可能的。例如,也可以涂以因通过光催化能分解环境污染物质而近年受到广泛关注的氧化钛等。进一步,由于在膜的二分子膜和小胞体内部,能够

固定酶等生体催化剂和金属位错体催化剂,如果能将这些功能相互联系起来,就能制造高效率的混合原子炉。

进一步,由于陶瓷胞体具有坚固的结构,能够制造原来用脂质体难以制造的人造细胞集体。实际上,用交互积层法已经实现了陶瓷胞体在基片上的集成化。所谓交互积层法是指将基片在陶瓷胞体水溶液和其电荷与陶瓷胞体相反的高分子溶液中交替浸泡,进行集成化的方法。相对于原来作为单细胞模型处理脂质体,陶瓷胞体可以作为人造多细胞来处理。作为利用其集成体可用于高级物质交换和信息传递的新型分子功能材料,期待扩展其应用范围。

化学·原材料·环境领域

用微弱光呈现功能的光催化

东京大学 尖端科学技术中心

入江 宽, 桥本 和仁

已经
实用化

短期
(3年以内)



当室外光水平的强光照射到氧化钛表面时,不会形成水滴,而是形成均匀的膜,呈现湿扩展的“超亲水化”现象。通过制作具有纳米级凹凸构造的氧化钛表面,已经能够用室内光水平的微弱光实现“超亲水化”现象。

氧化钛具有像魔法一样的力量。通过照射紫外线,积在其表面的脏物即可分解或者就可以用水冲洗掉。我们把它称为氧化钛的光催化反应。由于氧化钛为白色,无色透明的涂层是可能的,例如,可以给大楼的外墙和窗户玻璃等各种材料赋予看起来和迄今为止没有任何变化的魔力。

所谓氧化钛的氧化分解是指当光照到氧化钛表面时,有机物发生分解,最终分解成水和二氧化碳的化学反应。因此,表面上的脏物消失了,能始终保持清洁的表面。这种氧化分解力已经用于难于清扫的场所,如以高速公路的防音壁、隧道照明机器的玻璃罩、东京圆屋顶等公共场所。另一方面,所谓“超亲水性”是指当光照到氧化钛表面时,表面的原子级构造发生变化,结果沾水性变好,不会形成水滴,而是形成均匀膜的现象。玻璃和镜子发雾,是由于表面吸附了微小的水滴,如果其表面涂上一层氧化钛成为“超亲水性”,那么就能造出不发雾的玻璃和镜子等。另外,“超亲水性”还有使得脏物易于脱落、表面干净漂亮的性质。这是由于有机物脏物并不直接附着在瓷砖、玻璃、镜子

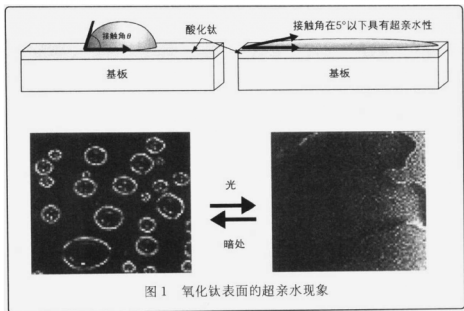
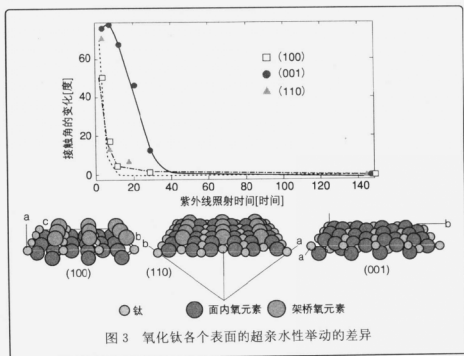
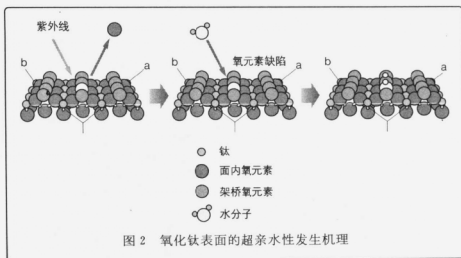


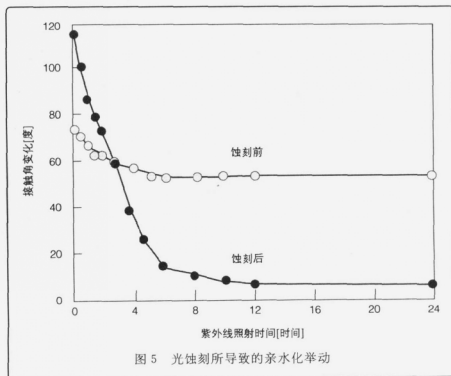
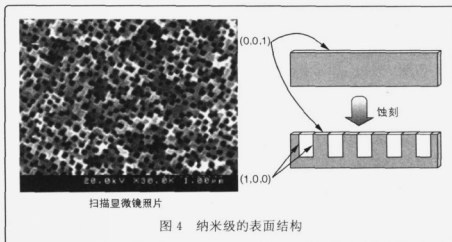
图1 氧化钛表面的超亲水现象

等上,而是处于悬浮状态的缘故。用水一冲,脏物随水就流走了。这种“超亲水性”已经用在了汽车的外视镜上。为了使具有这种魔力的氧化钛的光催化起作用,需要照射波长 380 nm 以下的紫外线。并且,作为紫外线的强度需要数 mW/cm^2 ,太阳光足以达到该要求。不过作为紫外线源,在实用荧光灯的室内,充其量也只能得到数 $\mu W/cm^2$ 强度的紫外线,特别是这阻碍了“超亲水性”现象在室内用途的推广。那么,如何下功夫,能够达成在室内水平的微弱紫外线强度下的“超亲水性”呢?在回答该问题之前,首先考虑一下为什么会出现“超亲水性”现象。在氧化钛表面,排列着氧原子。由紫外线照射生成的正空穴表面的氧原子逸脱生成氧缺陷。在该缺陷中空气中的水分子游离,由于作为羟基的吸附性,表面的羟基密度增加,出现“超亲水性”(图2)。因此,“超亲水特性”主要依存于氧化钛表面的氧原子的存在形态。从被称为架桥氧元素结晶面逸出氧元素所在的结晶表面与被称为面内氧元素结晶面内的氧元素所在的结晶表面相比较来看,由于能量不稳定易于生成氧元素缺陷,所以易于发生“超亲水性”(图3)。另外,“超亲水性”发生时,表面粗糙度与架桥氧元素的存在一样,也是一个重要



的因素。对于固体表面的沾水性,表面粗糙度比亲水表面所起的作用更大。即通过在纳米级结构控制氧化钛表面,架桥氧元素的表面积增加的效果和附加表面粗糙度的亲水性加强的效果,在微弱的紫外线下

就能出现亲水性现象。



可以利用称为光蚀刻的光溶解现象来制备这样的金红石型的氧化钛表面的纳米结构。众所周知,由光溶解制备的纳米结构,选择性(1,0,0)面露出。如图3所示,该(1,0,0)面是架桥氧元素存在的结晶表面。图4所示的是实际使用金红石型的氧化钛单结晶光蚀刻的表面。由图4所示,所选择的(1,0,0)面呈现为粗糙的氧化钛表面。由室内光水平的 $1\mu W/cm^2$ 紫外线强度实现了超亲水性(图5)。

这样,通过利用架桥氧元素,并进一步附加表面粗糙度、纳米级控制结构,制备出适合于超亲水化的表面,最终实证了在室内光水平的微弱紫外线强度下能够超亲水化。这就使得迄今为止主要集中于室外用途的氧化钛有望将其用途扩展到室内。

参考文献

- 1) 桥本和仁,藤岛昭,氧化钛光催化剂大全 CMC(1998)
- 2) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, and T. Watanabe, *Nature*, 388, 431(1997)
- 3) 桥本和仁,渡部俊也,表面科学,20(2),27(1999)
- 4) R. Wang, N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, 103, 2188(1999)
- 5) T. Sugiura, T. Yoshida, and H. Minoura, *Electrochemistry*, 67, 1234(1999)
- 6) A. Tsujiko, T. Kisumi, Y. Magari, K. Kurakoshi, and Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, 104, 4873(2000)
- 7) 柴田竜雄,中岛章,渡部俊也,桥本和仁,会报光催化,4,45(2001)

具有高皮肤渗透性的 化妆品载体·系统

关谷 幸治



化妆品调配有各种功能性化合物。可以认为,其中维生素类和香草等是对皮肤中的活细胞有功效的成分。一方面,皮肤的最上层有由死细胞形成的角质层,这种角质层具有阻挡外界物质的功能。因此,维生素类和美白成分为了显示对活细胞的效果,需要高效率地渗透进皮肤的活细胞层。

作为皮肤中药物传送的一种方法,有应用称为脂质体的小胞体的方法。脂质体具有以磷脂质为主体形成的二重膜结构,将药物封存在脂质小胞中,然后渗透进皮肤中。不过,亲油性成分只能少量封入在脂质体膜亲油性区。

另外,亲油性化合物其本身就具有易于向皮肤渗透的性质,不过它也是易于氧化的化合物,因此,需要使这种化合物本身保持稳定。

因此,作为制备更小且稳定的纳米尺度的微胞和将亲油性成分封入其中并保持稳定的方法,设计了 Nanotopes。

Nanotopes 是粒子平均直径为 20~40 nm 的一层膜微囊(图 1)。作为膜的构成分子,使用柱状分子(卵磷脂)和角状分子(吐温 80),形成曲率小密度大的膜。进一步由独自的技术,能制备均匀的纳米尺度的微囊的分散液(图 2)。

与一般的脂质体相比,Nanotopes 呈现对于各种要素的稳定性。

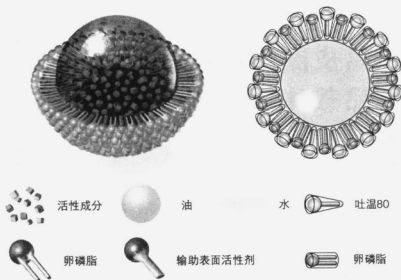
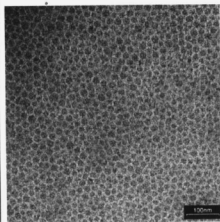
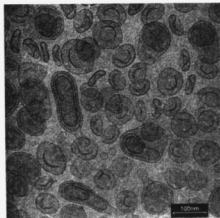


图1 Nanotopes®胶囊的模式图——柱状分子和锥状分子的模式



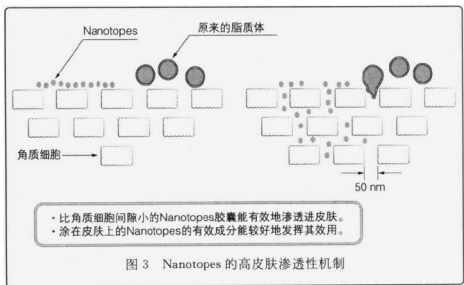
Nanotopes的电子显微镜照片
平均粒径: 20 nm



脂质体的电子显微镜照片
平均粒径: 80~100 nm

图2 Nanotopes 和原来的脂质体的电子显微镜照片比较

其中之一是对于界面活性剂的稳定性。它与一般的脂质体相比,对于各种界面活性剂具有 5~20 倍以上的耐性。另外,与一般的水中油性微囊和脂质体相比,由于它是非常小的粒子,能从角质层的缝隙渗透进皮肤(图 3)。



以下述步骤,研究了在微囊的中心含有维生素 E 醋酸盐的 Nanotopes 的皮肤渗透性(表 1)。维生素 E 醋酸盐油溶液、维生素 E 醋酸盐乳化液、含有维生素 E 醋酸盐的脂质体以及含有维生素 E 醋酸盐的 Nanotopes 分别涂在人的皮肤上,8 小时后测定各皮肤层的维生素 E 量。结果,含有维生素 E 醋酸盐的 Nanotopes 可以将维生素 E 高效率地渗透进皮肤的深层。

进一步,渗透进皮肤的维生素 E 醋酸盐在活细胞中变换成了维生素 E 这一事实已经得到了确认(图 5)。生理非活性的维生素 E 醋酸盐渗透进皮肤后,变换成了比其他种类多的生理活性的维生素 E,由此可知 Nanotopes 是比较有用的化妆品原料。

这样,Nanotopes 的优异的皮肤渗透性能进一步提高维生素 E 的有效性。在核心层用包含 D-泛(酰)醇的 Nanotopes,试验了紫外线对红斑的影响(表 2)。控制涂有核心层不包含 D-泛(酰)醇的 Nanotopes

表 1 含有维生素 E 醋酸盐的 Nanotopes 的皮肤渗透实验

试验用检体

- 含有 2% 维生素 E 醋酸盐的 Ciba TINODERME
- 含有 2% 维生素 E 醋酸盐的脂质体
- 含有 2% 维生素 E 醋酸盐的乳化液
- 含有 2% 维生素 E 醋酸盐的油溶液

试验方法

- 将从人的皮肤上摘下的皮肤(有效面积 28 cm²)装在弗兰茨型玻璃板上,然后在皮肤上分别涂各检体 300 mg。
- 在 8 小时后,用脱色纸带取样皮肤角质层。

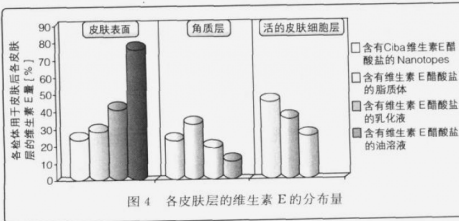
表 2 通过含有 D-泛(醅)醇的 Nanotopes 的 UV 照射抑制红班的试验

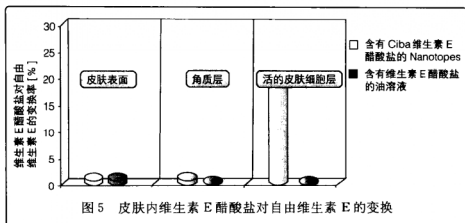
试验用检体

- 含有 5%、0.5%、0.05% D-泛(醅)醇的 Nanotopes
- 含有 0% D-泛(醅)醇的 Nanotopes
- 含有 5% D-泛(醅)醇的配合软膏
- 含有 0.1% 氢化可的松的配合软膏

试验方法

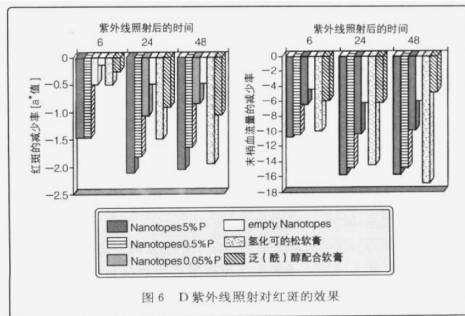
- 进行 2MED 量的紫外线照射。
- 紫外线照射后,将各检体适用于皮肤,每日两回给背部涂每单位皮肤面积 8 mg 的各检体。
- 以 16 个志愿者为对象,有二重盲检法进行试验。
- 由比色计测定红斑的程度
- 由激光多普勒血流计测量皮肤毛细血管的血流。





的皮肤时,含有 0.5% 以及 5% 浓度的 D-泛(酞)醇的 Nanotopes 都可以有效地抑制红斑(图 6)。进一步,含有 0.1% 氢化可的松的软膏也具有同等的效果。另一方面,含有 0.05% D-泛(酞)醇的 Nanotopes 与含有 5% D-泛(酞)醇的软膏具有同等的效果。

这样,如果作为使得易于溶于油的生理活性分子能高效地渗透进皮肤内的系统,活用 Nanotopes 就能制造出具有优异功能性的化妆品。



化学 · 原材料 · 环境领域

低成本净化含有微量微粒子的水

早稻田大学 理工学部

佐佐木 弘



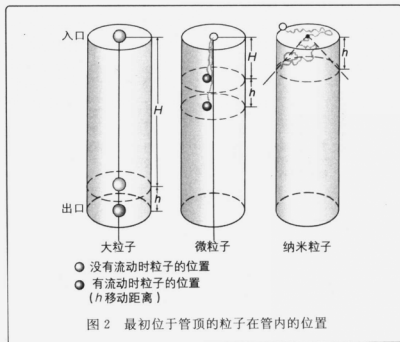
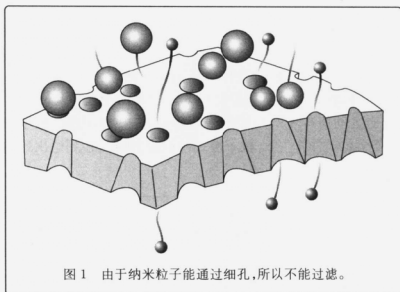
已经开发出了简单迅速并低费用分离水中仅有的微量超微粒子(数百纳米以下的微生物、固体或者油粒子)的方法。它利用了纳米粒子在水中的布朗运动。所以,仅在流动中设置纤维状的捕捉材料就可以将这些微量超微粒子 100%地固定在纤维表面。在根据大小和性质的分离与混合物的相互分离等纳米粒子的处理中也能利用该方法。

296

水中的大粒子,比重大于 1 的固体粒子向下沉,而比重小于 1 的油则向上浮。粒子的直径越大其速度也越快,如果直径小的话,下降速度变小有时甚至不能分离。这时可以使用离心分离法或用其小孔小于粒径的滤纸或者膜进行分离的过滤法来进行分离。不过水中的超微粒子既不上升也不下降,代之的是不停地作布朗运动而且其位置也在不断地变化(图 1、2)。由于过滤法、离心分离法都是既需设备又费钱的方法。所以虽然可用于实验室的规模,但并不适合于迅速低费地处理像环境水那样的大量水的情况。

这里介绍几种低费处理含有超微粒子水的分离方法。

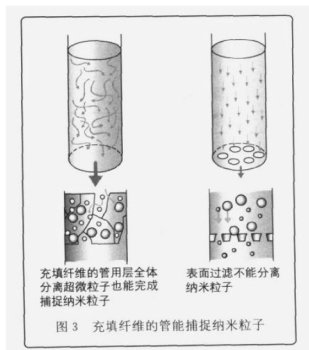
超微粒子在水中要么带表面正电荷要么带表面负电荷。如果其电荷量大,由于静电排斥,粒子即使相互接近也不会粘在一起,在水中呈现七零八落的分散状态。如果添加进与粒子反符号的离子进行吸



附,中和电荷,那么能够发生凝集。不过由于添加离子,水质会被污染。即使在这种情况下,如果离子浓度小,平均粒子间的距离大,粒子间

碰撞的机会变小,凝集需要比较长的时间。

金属精炼矿渣是产业废弃物的一种,如果将它制成纤维状态(约 $5\mu\text{m}$ 直径,数毫米长)则可以用作绝热材料。将它以10%程度的体积充填率充填入管内,并使含有稀薄超微粒子的液体通过管的入口,能够使管出口的水中完全没有超微粒子。这是由于超微粒子在通过管内时,布朗运动使得粒子和纤维表面碰撞,在纤维和超微粒子的表面电荷的符号不同的条件下,粒子被纤维碰撞、捕捉,在到达出口前变成零的缘故(图3、4)。



油污脏物可以用洗涤剂除去,不过处理后的水中残留有油滴和洗涤剂。然后再用纯水清洗,这种处理后的漂洗水中虽然稀薄但还存在细小的油粒子。如果使用油水分离器迅速地除去这些油粒子,漂洗水还能再次反复使用。

处理城市下水的一般方法是使用微生物的处理方法。在最终处理后的液体中,残留有不能分离的细小粒子和大肠杆菌。不过,如果从这些水中能迅速地除去它们,可以将它们用于冲洗厕所和冷却。



图5给出了使用矿渣棉捕捉到的大肠杆菌的情况。

从管的下方给管中的超微粒子分散液中引入许多细小的气泡,带负电荷的气泡和带正电荷的粒子相互接近粘附并向水面移动,由于是超微粒子所以不会沉降,总是停留在水面附近。利用该性质可以进行快速分离。

图6所示的是根据气泡快速分离粒子大小的装置。

由于这时初期浮游的粒子是全体粒子中粒径最小的粒子,通过分开漂浮的小粒径粒子群和不漂浮的大粒径粒子群就能分开大小。

超微粒子的大小的分类方法此外还有两三种。

让化学成分不同的两种超微粒子混合的分散水通过充填有玻璃丝或矿渣纤维的管,就能分离成留在管内的粒子群和通过并流出的粒子群。由于这时,各自的化学成分偏向于一种类,这样就可以用该方法相互分离超微粒子。

图 7 给出了用碱性分离赤铁矿的结果。图 8 给出了通过异性凝集进行玻璃丝和赤铁矿粒子的大小分离的例子。进一步,图 9 中给出了超微粒子相互分离的例子。

矿渣棉的优点

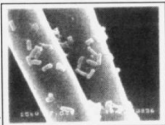
- 化学反应稳定 → 几乎没有溶解没有水质污染
- 纤维化导致表面积增加 → 粒子捕捉量的增加
- 便宜 → 运行的经济性

如果使用矿渣棉

pH 为酸性时,由于矿渣棉和 *E.coli* 的 Z 电势的绝对值减小,电气排斥力变弱,能实现高效分离。

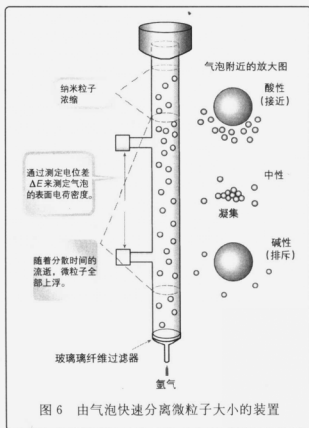
若 pH 上升,负电势的绝对值变大,电气排斥力增大,分离的效率下降。

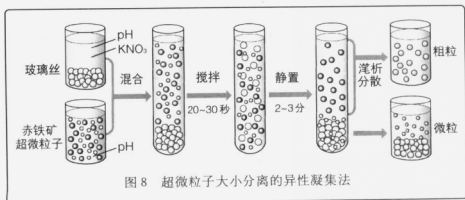
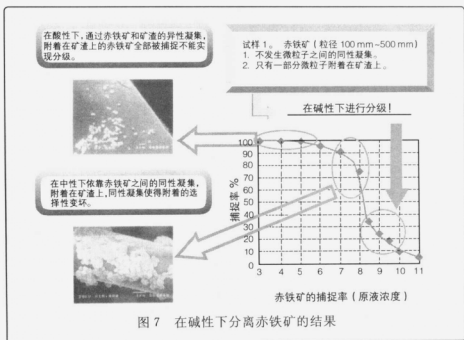
若用氢氧化铝处理矿渣棉的表面,即使在 pH7 下也能大幅提高捕捉率。

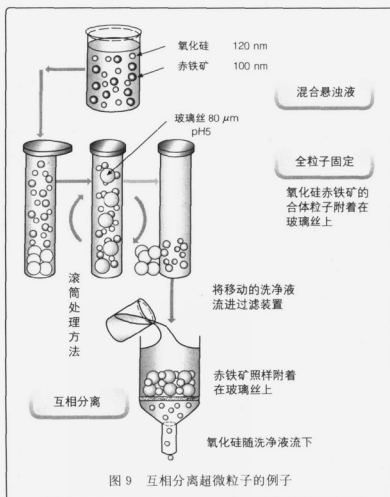


矿渣棉表面捕捉到的大肠菌

图 5 矿渣棉的优点和捕捉到的大肠菌的样子







化学·原材料·环境领域

铝造纳米结构

东京都立大学 研究生院

益田 秀树



通过在酸性电解液中阳极氧化铝在表面形成的氧化皮膜、阳极氧化多孔性氧化铝形成了纳米尺度的有规则的多孔结构。因此,作为制备各种纳米器件的原始结构,受到了广泛的关注。

铝本质上是高活性、易于发生化学反应的金属,表面存在的极薄的稳定的氧化皮膜使其稳定化。当准备在比较苛刻的条件下使用铝时,由于仅有这种在表面自然形成的氧化膜是不够的,所以使用由阳极氧化人工形成的比较厚的氧化皮膜层来作为保护层的技术。这样,由于在铝表面形成的氧化铝层具有许多微小的细孔,所以将它称为阳极氧化多孔性氧化铝。原来用作铝的表面保护层的阳极氧化多孔性氧化铝,由于自然形成了纳米级规则的多孔结构,作为纳米材料也受到了关注。特别是近年,通过控制阳极氧化的条件,获得了细孔长距离规则排列的皮膜,并且也开始它在各种领域的应用尝试。

阳极氧化多孔性氧化铝的结构由叫作“小房”的大小均匀的柱状氧化铝细密充填的构造组成(图1)。每个小房的中心存在直的细孔。由此,它具有与膜面垂直配对的细孔基本上等间隔排列的结构。可以说这种特异的小房结构就是多孔氧化铝规则结构的秘密。由于这样的几何结构,阳极氧化多孔性氧化铝具有其他材料所没有的几个特征。首先,作为所有的细孔都一个方向排列的板状材料这一点,这是

将它应用于各种纳米结构时最方便的地方。第二点是,制备多孔氧化铝时的电压和小房大小之间具有良好的比例关系,并且具有孔间隔易于控制等特征。孔的大小受几个条件影响,也可对它们进行控制。通常得到的孔间隔是 15~500 nm,孔的大小在 5~450 nm 的范围内。另外,孔深与阳极氧化的时间成比例。在这样的制备条件下,能够容易地控制几何结构这一点是阳极氧化多孔性氧化铝的最大特征。此外,因氧化铝的高耐热性容易得到大面积试料这一点也可以说是它的特征之一。

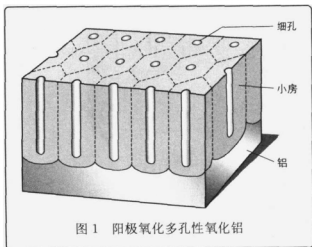
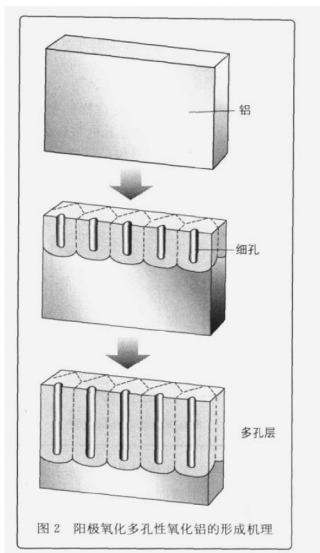


图1 阳极氧化多孔性氧化铝

图2所示的是阳极氧化多孔性氧化铝的多孔结构形成的样子。在用中性电解液的情况下,形成的氧化铝皮膜致密厚度一定,而在硫酸或硝酸等酸性电解液中进行阳极氧化的情况下,发生酸作用所导致的溶解,形成了多孔性的皮膜。这时,一旦氧化物层发生溶解,在微小孔产生的部位,由于膜厚方向的电场强度增大,皮膜的溶解被加速。同时,因溶解所减少厚度部分的氧化皮膜向铝底内部发展。这样在孔形成的部分,优先进行皮膜的溶解和氧化层的生长,这样就形成了称为小房的独特结构。

多孔性氧化铝的细孔排列的规则性主要依存于制备时的条件。如果在适当的条件下进行阳极氧化,就能获得非常规则的结构。图3给出了在这种适当的条件下制备的阳极氧化多孔性氧化铝的一个例



子。由该图可以看出细孔长距离规则排列的样子。通过改变酸的种类,可以得到各种孔距、孔径以及高规则结构的多孔性氧化铝。

现在期望将多孔性氧化铝应用于各种领域。根据用途,自然形成的结构有时不能充分满足需要。自然形成的结构,即使提高了规则性,从大范围看,还存在有缺陷和排列混乱等问题。能制备出在整个试件上细孔都理想排列的多孔性氧化铝吗?根据这样的想法开发出

的方法是,在图 4 所示的铝表面上进行纹理处理,人工控制细孔的发生,得到理想排列的多孔性氧化铝。在这种方法中,通过将纳米级规

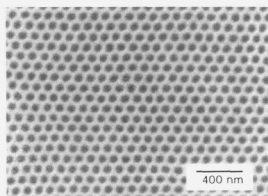


图 3 通过自组织化,细孔长距离规则化的多孔性氧化铝 (Masuda et al. Science, vol. 268, p. 1466(1995))

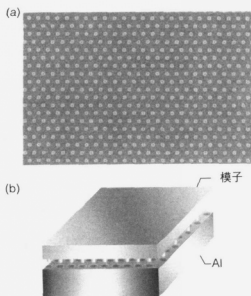


图 4 铝表面的纹理化所用的压膜[SiC 制](a)和铝的压制(b)

则突起排列的模子压在铝表面,于是在铝表面就形成了规则的浅沟排列。之后进行阳极氧化,这些浅沟就成了孔发生的开始点,就能得到没有缺陷、理想排列的多孔性氧化铝(图5)。压模使用电子束蚀刻法制作。由于一旦制好后可反复使用,能高生产性获得多孔结构也是它

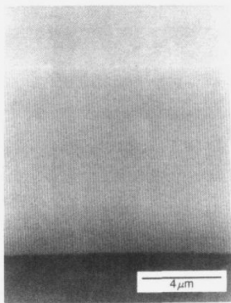
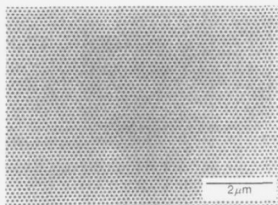


图5 通过纹理化处理得到的具有理想细孔排列的多孔性氧化铝(Masuda et al. Appl. Phys. Lett., vol. 71, p. 2770(1997))

的特征之一。在进行表面加工时,在二维方向用高加工精度的电子束蚀刻法,而在深度方向,则利用多孔性氧化铝自身具有的形成长纵横比结构的力。可以说这种方法是巧妙组合自然力和人工力的一个例子。在这种方法中,通过改变铸型的模式就能将细孔的位置改变成各种各样。灵活地应用这样的特征,可制作具有自然形成的阳极氧化多孔性氧化铝所得不到的四角形状或三角形状小孔的多孔性氧化铝。图6 是其一例。多孔性氧化铝单体的形状是由在单体二维空间中的紧密排列方式所决定的。换句话说是由拼盘原理决定。自然形成的多孔性氧化铝,由于小房呈六方排列,所以形成了六角形的小房。另一方面,当小房为四角格子并排列在石墨的格子上时,可分别形成四角形、三角形形状的小房。由蚀刻法进行扩孔,孔的形状和小房的形状相近,所以可得到与小房形状相对应的孔的形状为四角形、三角形的多孔性氧化铝。通常在控制形状的场所,需要描画其形状,不过在该方法中,通过给出位置的信息,用其后的拼瓷砖原理控制形状,在这点上它是一种独特的方法。

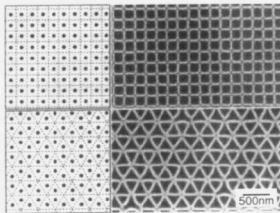
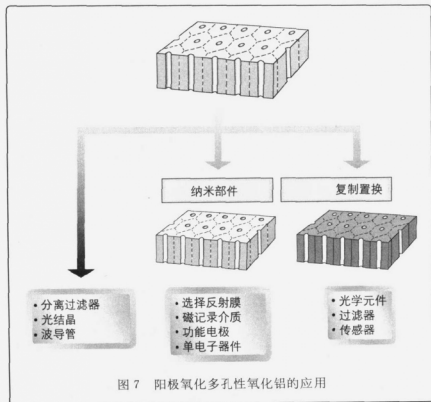


图6 通过改变压膜的模式所制作的具有四角以及三角开口的多孔性氧化铝

具有上述特征的阳极氧化多孔性氧化铝,即使在纳米结构材料中也占有特殊的地位。利用其独特的结构,迄今进行了各种各样的应用

尝试(图7)。这些大体上可以分为直接使用多孔性氧化铝的使用方法、在细孔中充填其他物质的作为合成物的使用方法,以及用其他物质置换的使用方法。今后有望基于这些方法制备出有用的器件。



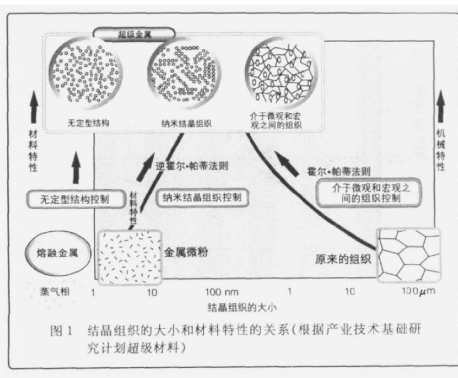
像铁一样强的轻铝合金

YKK 研究开发本部

大寺 克昌

已经
实用化短期
(5年以内)

当在微米级进行金属组织控制的铝合金通过快速凝固法制作不平衡状态的铝合金粉末并固定成形时,如果能一边控制结晶粒中的纳米级粒子一边进行分散,就能制备出像铁一样强且轻的铝合金。



我们平常所看到的、碰到的金属材料几乎都是结晶质,这样的金属材料通常是由1 mm以下的结晶粒组成的。而且,这种金属粒越小金属材料的硬度和拉伸时的机械强度就越高(霍尔·帕蒂法则)。不过当金属粒子的尺寸小于某个尺寸时其机械强度反而会下降。现在,结晶粒的尺寸和机械强度的关系逆转(逆霍尔·帕蒂法则),因纳米级小结晶粒组成的金属材料的研究受到了关注。

铝合金也是随着结晶粒的尺寸变小,机械强度提高。另外,结晶粒中1 μm 以下的粒子对铝合金的机械强度有很大的影响。图2中给出了各种各样的铝合金中的粒子和机械强度的关系。粒子和粒子间的距离变小则耐力变大。也就是说,如果能制备结晶粒细且结晶粒中的粒子间的距离短的金属组织,那么这种铝合金就具有非常高的机械强度。

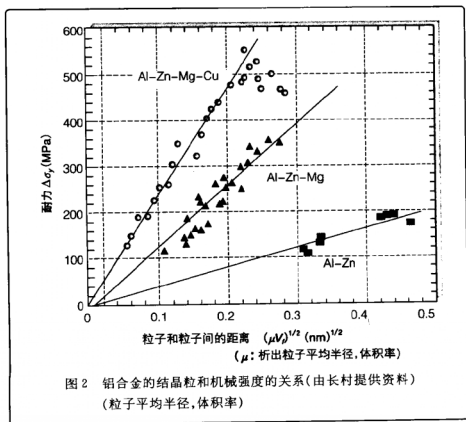


图2 铝合金的结晶粒和机械强度的关系(由长村提供资料)
(粒子平均半径, 体积率)

不过如图3所示,铝合金如果其机械强度变高,则有延展性变小的倾向。为了制备具有比原来的铝合金还高的机械强度而延展性又不变小的铝合金,需要使用快速凝固法。所谓快速凝固法是指将构成粒子的元素以比平衡状态时高的浓度强制固溶在铝中。按照往铝合金的溶液里吹入高压气体,然后经过挤压凝固,以通常的铸造方法1000 倍以上的速度快速冷却凝固制备出铝合金粉末的工序就可制备出含有许多纳米级粒子的铝合金“GIGAS”。如果凝固时快速冷却,在结晶粒子变小的同时,除含有高浓度的铝以外还含有其他元素,通过严格控制挤压时的条件,就能制造出纳米粒子均匀分散在结晶粒中的金属组织。通过这样控制金属组织,“GIGAS”就在具有高强度的同时又不牺牲延展性的特征。

作为“GIGAS”的使用例子,有图4、5 所示的在悉尼奥运会所使用

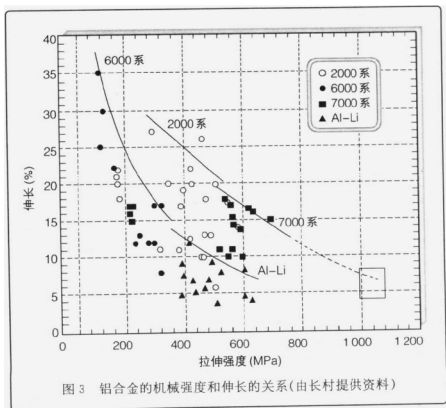


图3 铝合金的机械强度和伸长的关系(由长村提供资料)



图4 “GIGAS”制垒球击球棒

的自行车比赛用链轮和垒球击球棒。在这些比赛中,需要使用轻且高机械强度的材料,因此链轮和垒球击球棒使用了“GIGAS”(严密地说,使用“GIGAS”的日本女子垒球队获得了银牌,使用“GIGAS”的法国自行车选手获得了金牌)。

图6是控制金属组织“GIGAS”的电子显微镜相片。由于活用快速凝固法的“GIGAS”含有许多提高机械强度的微细粒子,是轻且高强度的铝合金,除了自行车和垒球外,鱼杆等各种体育用品也使用它。

近年,环境问题是一个大的社会问题。在这样的情况下,对于以汽车为首的高速运动物体,被要求使用密度小的材料。不过,现在大量使用密度大的铁。这是由于与包括铝合金在内的其他材料相比铁

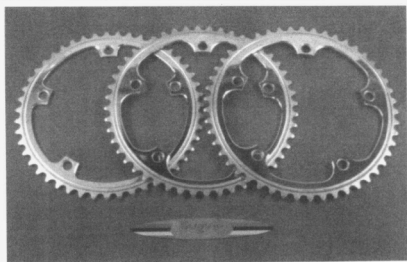


图5 “GIGAS”制链轮

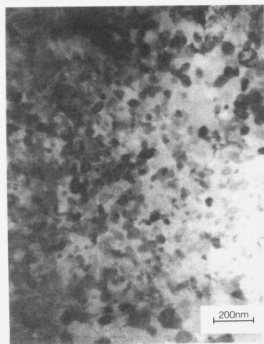


图6 “GIGAS”的微细金属组织的电子显微镜照片

具有许多优良的特性的缘故。

如果“GIGAS”除了机械强度以外,还能呈现出如不易磨损、能和其他材料顺利接合等优点的话,“GIGAS”除了可以用于图 7 所示的人形机器人以外,还可以用于包括工业机器人在内的各种产业机械中。期待着它能贡献于环保型的制造业。

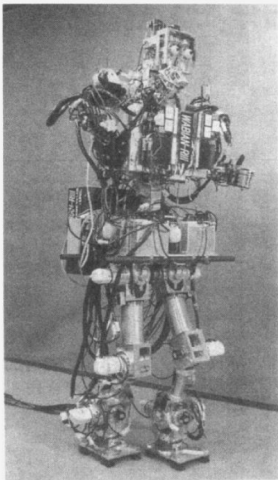


图 7 人型机器人(早稻田大学)

化学·原材料·环境领域

能自行调节湿度的壁

——智能型调湿材料的开发和应用

产业技术综合研究所

芝崎 靖雄



通过活用仿自然智慧的天然原料(纳米粒子),已经完成了具有许多纳米空间的陶瓷多孔体的制造技术。在制造纳米空间时,纳米粒子的均匀性是关键。这种陶瓷多孔体可以用于能调整舒适温度的壁材。可以期待能造出节能、健康、舒适的居住空间。

日本是位于北纬 25 度至 45 度之间的岛国,属于多湿气候,其特征是四季分明,夏天闷热,冬天干燥刺骨的冷(图 1)。原来日本的房屋使用具有调湿性能的木材和土壁等,另外由于密封性不太好通过缝隙可以进行自然换风。

可是,现代住宅多使用难于适当调整湿度的人造材料,进一步讲,就是绝热性高、密封性好,易于陷入冬季的过干燥的湿度环境,因此,会出现结露的现象和引起过敏症的霉菌与寄生虫的发生繁殖等问题。

对于这种状况,1988 年前后,决定开发可不使用空调等能量并且有利于创造室内健康舒适环境的、有调湿功能的陶瓷(多孔质)建材。

作为第一步,首先调查了日本的土壁。弄清楚了对于外气湿度的变化,它可以吸入或放出水蒸气。在这种壁材中,部分有许多次微米的直径的细孔(表 1),调节湿度的功能比较强,且化学性质呈碱性,所以是具有抗菌抗霉特性的理想墙壁。由此,我们判断可以制造比这种

白壁能更好地控制细孔径、有许多纳米级细孔的陶瓷多孔体(表2,图2)。作为目标,我们进一步描绘了现代版的理想墙壁(图3)。

所谓调湿是指当环境湿度高时,吸湿使居住空间的湿度降下来,相反,放湿使湿度升上去。作为住宅装饰材料,保持人感觉舒适的湿度范围(40%~70%)。湿度在40%以下时放湿,湿度在70%以上时吸湿是我们的理想。

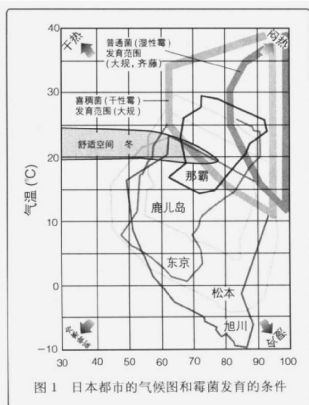


表1 土壁各层的田孔分布

	累计细孔体积(cc/g)	平均细孔直径(μm)	最大直径(μm)
外涂层	0.4867	0.2550	1.8122
中涂层	0.2690	0.2681	4.4564
荒壁(中涂层附近)	0.3162	0.2155	2.6962
荒壁(装饰板附近)	0.3386	0.2443	1.9467

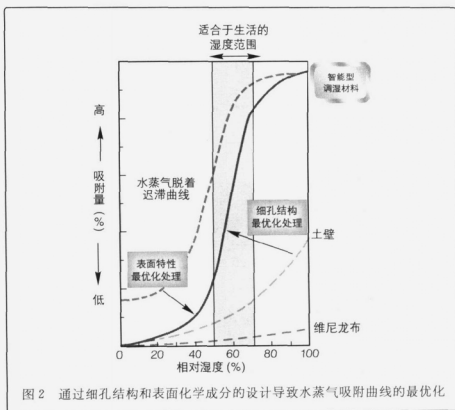


表2 陶瓷材料调湿材料的发展历史

原来的方法 1	物理吸附	原来的方法 2	化学吸附(表面化学)
0) 硅矾土 1) 硅矾土(粒子间) 2) 二次粒子 3) 脱水化 4) 纤维 5) 层间化合物	细孔径分布 培 烧 (烧结) (催化研究)	1) 海泡石 2) 沸石 3) 胶岭石 4) ??? 5) 骨胶 6) 瓦楞纸	粘土矿物 层间化合物 多糖类

新概念

吸收放出量 舒适性

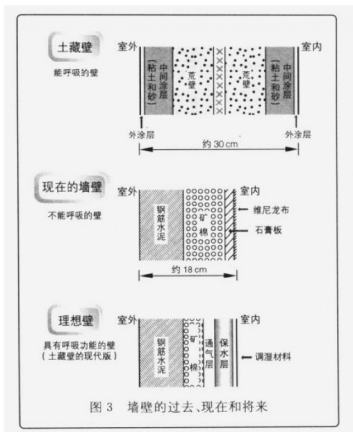
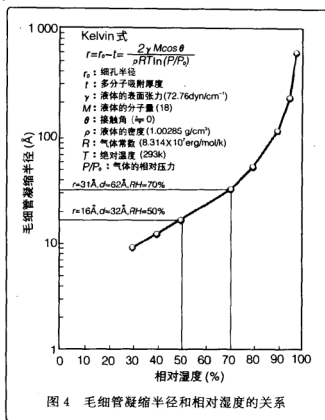


图3 墙壁的过去、现在和将来

根据开尔文毛细管中的水蒸气理论就可以实现它。例如,如果相对湿度到了70%以上墙壁就吸湿,其细孔直径为 62\AA (半径 31\AA),如果湿度到了50%以下,细孔内凝集的 H_2O 气化放湿;如果其直径为 32\AA (半径 16\AA)就能维持舒适的湿度空间。

如果要制造只有特定直径细孔的陶瓷,可以在圆柱状的液晶(高分子)周围涂了无机凝胶体后干燥,然后烧固加热除去液晶后出现的纳米管状的蜂窝结构的多孔体,用其就可制造出这种要求的陶瓷。不过由于成本高,还有许多问题需要解决。

二战前,日本就将陶瓷器原料成型,干燥后焙烧成素板进行销售。由于它作为调湿材料使得空间容积不足,因此就有必要选择纳米空间尽可能多的粒子相配合。20世纪80年代,联想到了活用已经逐渐弄清楚的一种黏土矿物,即空心的球状粒子的水铝英石。水铝英石是火



山灰在风化作用下向高岭石变质过程中的中间体物质。正如图 5(a)、(b)所示,它是外径 5 nm 的纳米粒子,内径具有 1~4 nm 的空间。这种粉作为很强的调湿材料,将有助于烧结成长石粉以及有助于板状高岭石混合成泥浆,将其雾化成颗粒状后,加压成型并在 1000 °C 左右的温度下烧制,便可简单制造出来进行销售。

图 6 给出了“艾考卡拉托”(エユカラツメ,音译,一种新的环保建材)木材、硅藻土壁、调湿布的湿度调节的状况,是在 25 °C、相对湿度 50% 时放湿量的测定结果。“艾考卡拉托”的放吸湿量是木材的大约 2 倍,是调湿布的大约 12 倍。很清楚,它对于湿度的响应非常好。另外在 24 小时的循环内,木材蓄积吸湿量的约 1/3,而“艾考卡拉托”几乎一点儿也不蓄积,这也是非常好的特性。

其次,给出气温变化时对于相对湿度变化的性能(图 7)。在密闭

容器中,使它平衡在 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 60% 下,然后以 24 小时为周期让温度在 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间变化。气温的变化引起相对湿度激变,维尼龙布发生结露,而“艾考卡拉托”保持了相对湿度为 $40\%\sim 70\%$ 的舒适湿度,这表明它能对应一天温度的周期变化,具有非常好的调湿性能。

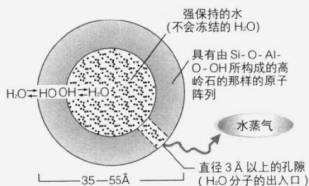


图 5(a) 水铝英石的单位粒子模型

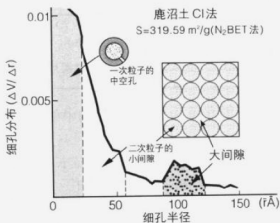


图 5(b) 水铝英石粉体的细孔径分布

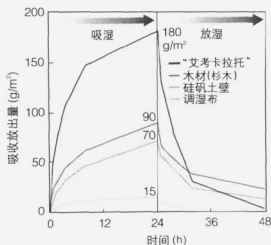


图6 “艾考卡拉托”的吸放湿特性

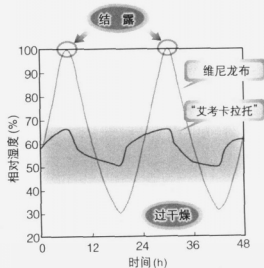


图7 保持舒适湿度的样子

参考文献

- 1) 村口幸人“调湿壁材”第30回人工粘土研究会讲演会资料(1996.4)
- 2) 芝崎靖雄“面向调湿材料开发”第33回人工粘土研究会讲演会资料(1997.2)
- 3) 大桥文彦,渡村信治,前雅喜,太饲惠一,芝崎靖雄“具有自主调湿功能的多孔材料”专利 8-134400(1996)
- 4) 和田信一郎“アロフンとイモゴライメ”人工粘土 No. 20, 2~29(1993)
- 5) 和田信一郎“アロフンについて”第42回人工粘土研究会讲演会资料(1994.4)
- 6) 芝崎靖雄,小田喜一,佐野三郎,前田雅喜,村口幸人,福永浩史,小坂岑雄“调湿建材”专利 7-296554,特开平 9-137516(1996),登录 2948133
- 7) INAX 产品目录“エコカラツメ”(1997)

生物·医疗·医药(生命科学)

生物材料中的纳米科学

北陆先端科学技术大学院大学 材料科学研究所

由井 伸彦



如果基于巧妙利用分子间力的非共价键化学的纳米科学能给生物材料的设计带来新局面的话,就可能开发出全新的人造脏器和制剂。以范德瓦尔斯力、氢键、离子键等的分子间力和水中的厌水效应为基础,意识到纳米结构设计的生物材料具有非常有意义的功能。

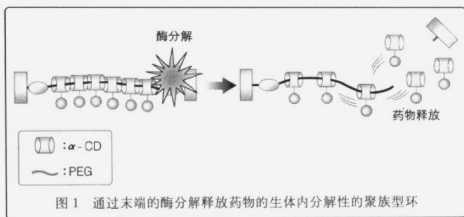
1. 通过聚族型环(ポリロタキサニ)的新生物体内分解功能

在穿过许多环(环状分子)线(线状高分子)的两端引入大容积的栓,呈现出宛如项链或算盘那样的形状的聚族型环,不仅其结构具有魅力,而且蕴藏着巨大的应用潜能。

例如,利用环状高分子沿线状分子移动的、可能性的药物载体和生物体控制元件等就相当于此。在由作为环状寡糖的 α 环糊精和聚乙烯乙二醇组成的包接错体的两端通过缩氨酸键引入大容积的置换基的生物体内分解性聚族型环,PEG链的特征受 α -CD的制约呈难于弯曲的结构,并且具有末端的缩氨酸基被酶加水分解后所有的 α -CD就立即释放出来的特征。期待着它能作为药物载体等在生物体内分解的新元件(见图1)。

2. 由多点相互作用的纳米分子识别

由于生物体内的信息传递是通过各种各样的受容体(存在于生物



体膜的蛋白质和糖链等用于传递信息的分子集合体)和配合基(和受体结合变换细胞功能的分子或分子集合体)的多点相互作用而进行的,所以在目标为向细胞传递信息和识别生体分子的生物材料的设计中,有必要控制这样的多点的相互作用。

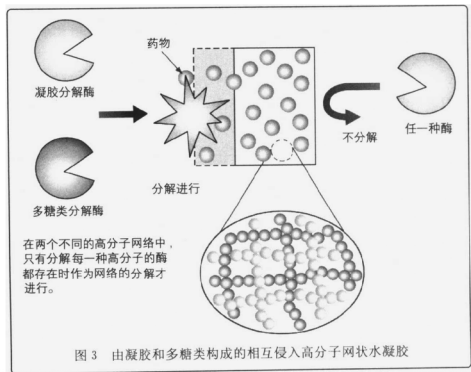
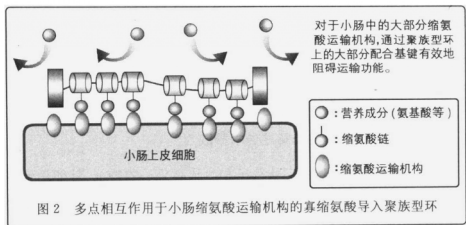
例如聚族型环的场合,由于 α -CD分子有18个羟基,那么如果是穿过20个 α -CD的聚族型环,就排列有近400个羟基。因此,如果在该羟基上引入与细胞和蛋白质等发生相互作用的配合基,那么就能比较自由地控制生物体。

例如,由于引入许多被小肠中吸收蛋白质和氨基酸的运载体所识别的配合基的聚族型环,能非常有效地阻止小肠中营养的吸收(图2),所以能用于控制慢性肾功能不全的患者的营养摄取。

3. 水凝胶中的纳米科学

普通的刺激响应凝胶具有仅对一个刺激作出响应的功能,不过由于在实际的医疗中是根据各种各样的诊断来进行处置的,因此,这种目的的生物材料也需要具有基于许多生物体信息而响应的功能。如果控制不同高分子链的相互连接方式,就能设计出根据2个以上的刺激而作出响应的水凝胶。

例如,具有由凝胶(蛋白质)和多糖相互连接的结构的水凝胶的加水分解,在分别分解它们的两种酶同时存在时开始进行(图3)。



另外,在嫁接温度响应性高分子的多糖以及凝胶中,温度响应性高分子在水中凝集温度的临界溶液温度下限以上的温度区域其嫁接链发生凝集,酶变得易于接近网络型的多糖,结果导致酶分解。在有 LCST 的桥型凝胶中,相反,由于在 LCST 温度以上,网络收缩妨碍酶

的接近,只有在 LCST 以下的温度区,才能进行酶的分解。

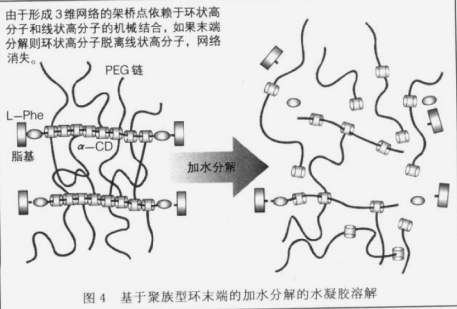
由此,如果作为嫁接链以及架桥点引进有不同 LCST 的 2 个高分子,就能设计出仅在两个 LCST 所形成的温度区进行酶分解的凝胶。这样,在根据温度和酶等不同刺激进行分解的生物材料中,两个高分子链间的纳米尺度的联系错综复杂。

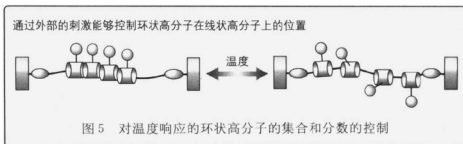
4. 聚族型环的生物体内分解性的水凝胶

充分利用像智慧轮的环状分子和线状高分子的特征,就能设计聚族型环作为架桥点的水凝胶。这里,就像聚族型环在生物体里被自然加水分解那样,在 α -CD 和 PEG 的包接错体的两端导入酯键。如果用水溶性高分子链(例如 PEG)将 CD 和 CD 连接,则通过末端的酯基的加水分解,CD 脱离 PEG,架桥点消失,就能设计具有溶解机构的水凝胶(图 4)。

在这种水凝胶中如果增加含水率,溶解至消失的时间变长(在一般的加水分解材料中,如果增加含水率,会溶解并快速消失)。架桥前的酯末端型聚族型环经过 50 个小时就可完全分解,而在聚族型环水

328





凝胶中越给 α -CD 导入水溶性高分子链,则溶解并消失的时间就变得很长,并可控制在 3000 小时以上。可以认为这是由于给 α -CD 导入水溶性高分子链,CD 间的氢结合性降低,CD 变得可以向位于末端的酯基移动,从而使得 CD 包接导致酯基的加水分解性降低的缘故。

现在,也正在考虑 3 维多孔质化聚族型环水凝胶并作为细胞培养器的应用,并已经成功地用于软骨细胞的培养。

5. 作为刺激响应性分子的聚族型环

在肌肉组织的基本结构肌节中,肌动蛋白和肌浆球蛋白的两个蛋白质由基于 ATP 能量的滑动产生收缩,与合成的刺激响应性高分子的机构完全不同。创制被肌肉组织的滑动所诱发的新运动功能元件。基于刺激控制沿着聚族型环中的环状分子的线状高分子的移动。

例如,合成由环糊精和普路罗尼克组成的聚族型环,根据温度,已经成功地实现了沿着 β -CD 链的分散-集合状态的控制。这有赖于基于升温的 β -CD 和 PEG 部分的厌水性效应。

生物·医疗·医药(生命科学)

纳米靶向给药

东京女子医科大学 尖端生命医学科学研究所

横山 昌幸

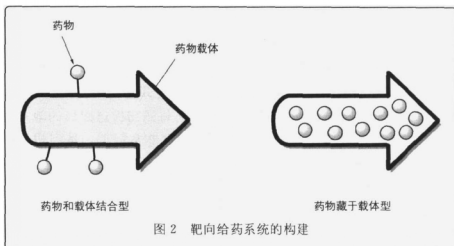
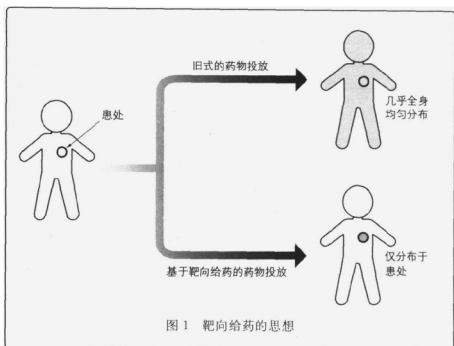


所谓纳米靶向给药是指将药物有选择性地仅输送投放在病变部分并让其发挥作用。这样,在减小副作用的同时,能大幅度地提高治疗效果。那么如何才能达到该目的呢?使用纳米大小的载体能将药物搬运到病变部分并使其释放。这就好像是在生物体内工作的纳米机器。

330

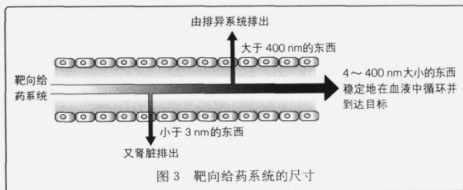
药物仅在病变部分起作用,这可能是许多人的梦想和期待。实际上,在19世纪末已经有了魔法弹丸的想法。所谓靶向给药就是将药物有选择性地仅输送投放在病变部分并让其在那里发挥作用。如图1所示,在原来的药物疗法中,由于所投放的药物几乎均匀地分布于全身,输送到患部之外的药物常常导致有害的毒副作用。例如对抗癌剂来说,其毒副作用是个大问题。如果能进行靶向给药,那么就可以期待在减小副作用的同时,还能大大地提高病变部位的药物治疗效果。如果能实现靶向给药,那么就可以安全地使用现在由于副作用大还难于使用的药物,也可以使现在效果还不太好的药物变得非常有效。

为了实现靶向给药,可以按图2所示,或将药物与载体相连,或将药物埋在载体中。这种药物载体系统在血液中朝目标部位移动。那么,在这种药物投放系统中,为什么纳米技术是必不可少的呢?这是由于需要药物载体系统的大小是纳米级的。如图3所示,如果载体系



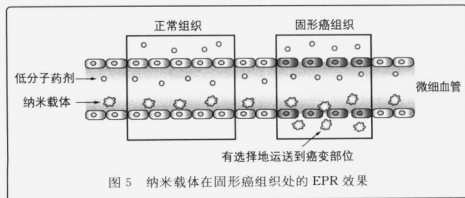
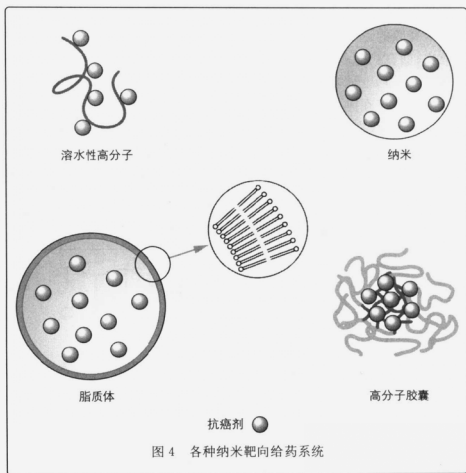
统太小,就会溜过肾脏的过滤变成尿排出到体外,不是高效的以血液为介质的靶向给药。相反,如果大于 400 nm 就会被体内的排异系统所识别而将其排除掉。因此,必须是 4 nm~400 nm 程度的大小。进

一步,必须在这样小的尺度上实现识别病变部位和在病变部位释放药物等功能。用使原来的机械无限小的方法来完成实现它所需的纳米技术是不可能的。必须巧妙地充分利用分子制成纳米机器。



下面让我们首先考察一下具体的靶向给药系统的形态吧。如图 4 所示,靶向给药系统可分成 4 类。(a)中所示的是水溶性高分子结合药物的靶向给药系统。不仅仅是合成的高分子,也包括使用天然抗体分子的情况。(b)是将药物埋藏在纳米大小的微粒子中的靶向给药系统。(c)是脂质的 2 分子膜构成的即相当于人造细胞膜的小包,被称为脂质体的靶向给药系统。(d)是使非均匀结构的高分子结合叫作高分子胶囊的靶向给药系统。在这些靶向给药系统中,已经用于医疗或正在临床试验的是(a)、(c)以及(d)。其大部分用于定向投放抗癌剂。

那么,这些纳米尺度的药物载体是如何将药物板送到目的地并发挥药效的呢?现在搬送抗癌剂所利用的原理非常简单。是利用了固态的癌组织的血管开有纳米尺度的孔这个现象。再稍微详细点说明的话,就是由于固态的癌组织的血管容易使高分子等纳米尺度的物质通过的同时,担当了癌组织的排出系统的淋巴管短缺或显著退化,纳米尺度的靶向给药系统有选择地集聚在固态的癌组织处。这叫做 EPR 效应。在低分子抗癌剂的场合,由于直接通过血管的细胞膜,所以也会进入没有孔的正常组织,不能仅选择固态癌组织。为了充分利用 EPR 效应,需要载体系统是纳米尺度的,并使用 100 nm 以下的尺度。



下面说明如何使抗癌剂仅在癌组织处释放。首先最简单的方法是调节释放的速度,并设计成可在搬送过程中不释放过多的药物进入血液中,而在到达癌组织后再大量释放。最精密的控制是使载体系统的组成分子巧妙地发挥作用。正如图 6(a)所示,其第一是使得药物和载体的结合仅在癌细胞中断裂,在血液中不发生断裂。另外,正如图 6(b)所示,由仅在癌局部所加的物理刺激引起药物释放。代表性的物理刺激是热。通过微波和超声波等使癌组织的温度上升,在脂质体的场合,这时脂质膜的流动性会发生变化,在**高分子胶囊**的场合,构成外壳的高分子链的亲水-厌水的性质会发生变化,从而导致释放抗癌剂。这样利用在体内起作用的纳米机器的就是靶向给药。

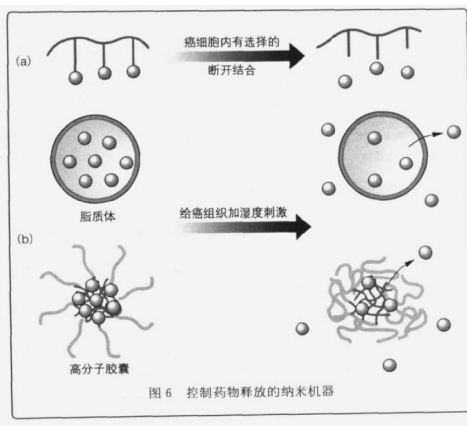


图 6 控制药物释放的纳米机器

能变成真骨的人造骨

独立行政法人 物质材料研究机构 生物体材料研究中心

田中 顺三,菊池 正纪

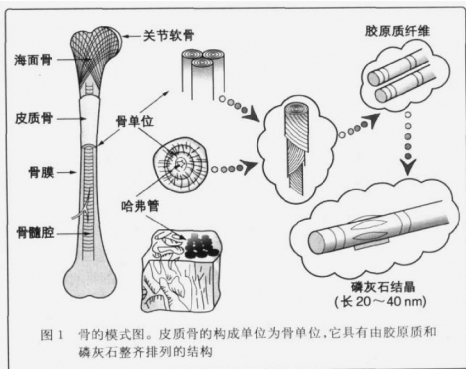


利用纳米尺度的单位结构体所特有的自组织化现象,合成新的生物体材料的研究正在进行中。已经开发出具有与真骨一样的纳米结构的人造骨,并在实验验证植入到骨代谢系统后会变成真骨。

我们每个人浑身都是纳米技术的结晶。例如,细胞膜是由磷脂质构成的非常薄的二分子膜。起酶作用的蛋白质几乎都具有纳米尺度的特异结构。由于这些物质是由细胞制造的,因此,可以将细胞看作是制造纳米物质的工厂。另外,有时细胞仅提供纳米物质的部件,其后该部件有时随意地制造结构。作为该过程的结果就制造出了各种各样的纳米结构从而使我们能够维持生命活动。

如果假定细胞的大小为我们的身高那么大(150~180 cm),那么纳米物质的大小就是0.01 mm~1 mm。即使人眼和手艺都很好,也不能由0.1 mm的小东西制造出复杂的结构。同样可以认为细胞排列纳米物质的部件制造大的组织也是比较困难的。那么,纳米物质在我们的身体中是如何被组织化的呢?可以用自组织化这个术语来说明这种现象。自组织化是指在整备良好的环境下,根据纳米物质所固有的性质自发排列并制造结构的现象。例如,细胞膜也可以由自组织化来产生。因此可以认为骨头也能通过自组织化来制造。

图1给出了骨的纳米结构。骨是由大小 $20\sim 40\text{ nm}$ 的磷灰石(无机结晶)和 300 nm 长的胶原质(高分子)组成的。而且,磷灰石的 c 轴沿着细长胶原质分子以相同方向排列。如果在试管中,能产生与骨具有相同纳米结构的材料,那么可以认为这种材料易于和细胞相容并被细胞识别为是自己的骨而变成真骨。



磷灰石和胶原质为了自组织化制造与骨相同的结构,需要将物理条件(温度和压力)和化学条件(pH和离子状态)调节到最好状态。一般用试凑法可以找到这样的条件,比较幸运的是现在有骨可以作为样本。因此,如果能知道骨生成的条件,就可以仿此使磷灰石和胶原质自组织化。这样的想法叫做仿生。

图2是生成骨的代谢系统。骨是由称为骨芽细胞的细胞生成的。首先,骨芽细胞在细胞中制造胶原质,并将它放出到细胞外。接着,在胶原质上出现磷灰石并排列下去。因此,可以认为磷灰石和胶原质并排的温度接近于体温(40°C)。另外,由于是在我们的体

内,可以预计 pH 呈略偏碱性的状态。这时,需要比较多的钙和磷酸。因此,我们组装了图 3 所示的装置来调查磷灰石和胶原质的自组织化。

左边的容器装有磷酸和胶原质。右边的容器装有氢氧化钙。一边调节两者的 pH 和温度一边滴到中央容器中。然后用电子显微照片观察所得到的沉淀物,其观察结果如图 4 所示。由于用显微镜观察不到胶原质,所以比较难理解。不过通过更为详细的调查可以知道,30 nm 程度的磷灰石的结晶正从左上向右下生长,即正在发生自组织化。表 1 中列出了易于发生自组织化的条件。正如所预想的那样,磷灰石和胶原质在 40 ℃ 的温度下排列得最为整齐。不过发生自组织化的 pH 是 8—9,远离我们体内的 pH7.3 而偏向于碱性。这表示骨芽细胞将生成骨的环境偏移到了碱性侧。

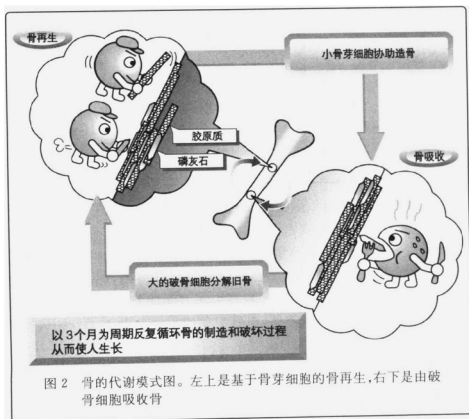
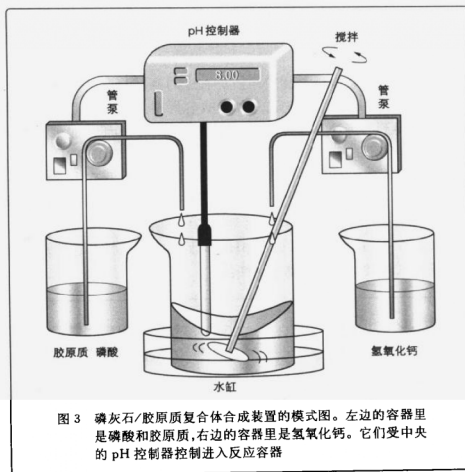


图 2 骨的代谢模式图。左上是基于骨芽细胞的骨再生,右下是由破骨细胞吸收骨



那么,如果将自组织化的磷灰石/胶原质复合体埋在骨里,将会出现什么现象呢?为了调查它,我们将该复合体埋在了小猎兔狗的胫骨里,图5是3个月所调查的结果。上面的是有复合体的情况,在左方出现了新骨。并且观察到了在残余复合体的周围诱发了破骨细胞并吸收复合体的情形。进一步,观察到了在下方出现了骨芽细胞,并正在制造新骨的情形。也就是,自组织化的复合体进入了骨的代谢系统,并变成真骨。

如果由于伤病,骨受损的话,取自己的腰骨或脚骨移植到受损部位的自骨移植是最普通的手术。期待这种磷灰石/胶原质复合体能作为自骨的替代材料。因为果真如此的话,就没有必要取健康骨,手术

将会变得非常方便。将来,如果治疗软骨和腱的材料也能利用自组织化来制造的话,那么可以期待能实现治疗身体各个部分的人造材料。

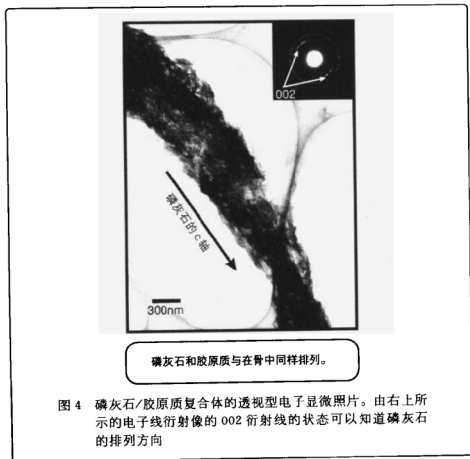
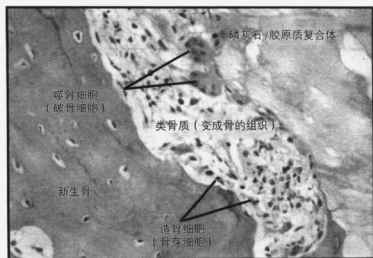


表1 合成条件和自组织化的情况

		pH		
		7	8	9
温 度	40 ℃	△	⊙	⊙
	35 ℃	×	△	○
	30 ℃	—	×	△
	25 ℃	—	—	△



材料被破骨细胞吸收，其后造骨细胞制造新骨。

图5 磷灰石/胶原质复合体的骨内反应的情况。复合体被破骨细胞吸收。另外骨芽细胞来造骨

生物·医疗·医药(生命科学)

用超高灵敏五感传感器 创造舒适环境

大阪大学 产业科学研究所

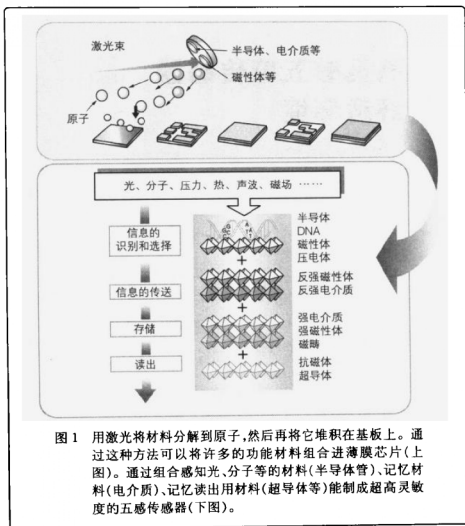
川合 知二, 田中 秀和



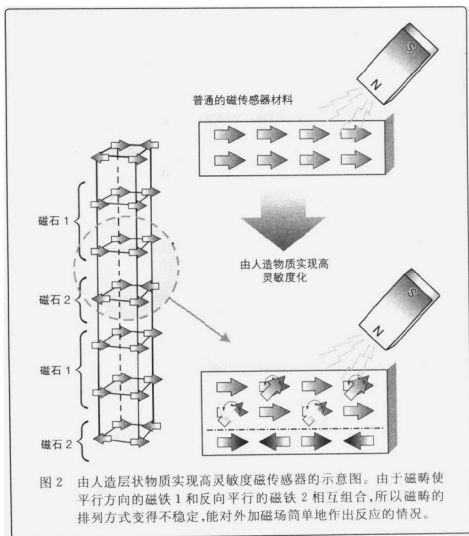
由原子/分子纳米尺度组合成具有各种性质的材料,可以制作出与人的五感相当甚至超过人的五感的超灵敏传感器、像人脑那样从所获得的信息作出相应应答的智能传感器,以及嵌入所有这些功能的可随身携带的超小型传感器。

我们人类可以通过五感(嗅觉(分子)、触觉(压力)、视觉(光)、听觉(声波)、味觉(分子))来感知各种信息,并根据这些信息作出判断和采取相应的行动。在高度信息化的社会,传感器在医疗、公害预防、灾害防治、机器人等所有的领域都是非常重要的。现在,正在大量使用陶瓷、半导体、高分子、金属材料等制作的传感器,不过,今后在纳米级设计的能高灵敏度感知各种信息并处理这些信息的智能传感器的开发将越来越重要。

如果使用纳米技术,就可以制造出将各种传感器物质放在非常小的芯片中的超多功能传感器和通过在原子分子级组合物质而制造出超高灵敏度传感器。正如图1所示,首先利用激光将感知磁场的材料(磁性体)、感知光的材料(半导体)、储电材料(电介质)等弄得支离破碎,然后再将它们堆积在一起,这样就可以制造出能同时感知磁和光的多功能传感器和能检测出人不能感知的光的超灵敏度传感器材料。



下面介绍有关这方面的例子。例如,首先让我们看一下读计算机记录用硬盘的磁信息的磁传感器。磁铁通过磁场使得具有磁性的电子的运动方向趋向一致从而电气变得易于流动。通过检测电流的变化就可读出磁信息。如图2所示,如果在原子级将其他不同种类的磁铁组合进这种磁铁中,磁畴的排列方式就会摇摆,这样就能制造出对磁场敏感的物质。这样通过改变原子分子的排列就有可能开发出超高灵敏度的新材料。



进一步,通过利用该方法在原子分子级组合物质就有可能制造出智能传感器。该智能传感器不仅能感知光、磁、温度等各种信息,而且能记录重要的信息并像脑那样处理信息。例如让我们考察一下检测酒精分子并一个一个进行学习记忆型酒精传感器(图 3)。

TiO_2 半导体陶瓷在有酒精存在时,其电阻减小,所以能检测出酒精分子。强电介质 BaTiO_3 陶瓷是用于计算机储存材料的能储电的材料。通过将这种半导体和强电介质组合,就可以将由酒精传感器检测出的

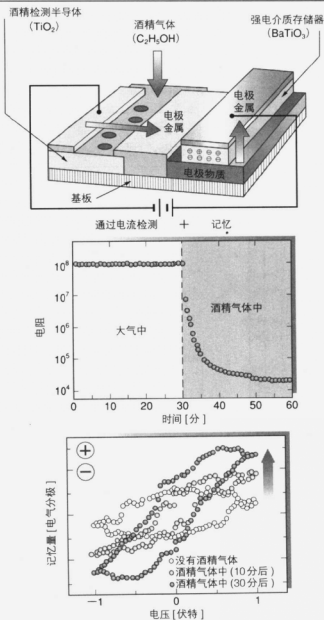


图3 组合酒精气体检测半导体和强电介质记忆材料的学习记忆型酒精传感器的示意图(上图)。中图是酒精气体使得半导体的电阻减小的情况,下图是作为电压施加方式变化的结果电气残留在记忆材料部进行记忆的情况。

信息传送给存储部将其信息保存记录下来。这样就能制造出在检测到一定量的酒精前先存储信息,一旦超过了一定值则报警的智能传感器。

重要的是这种超高灵敏度的五感传感器是由非常小的分子层级、原子层级作为功能集成化的薄膜芯片来制作而成的(见图4上图)。

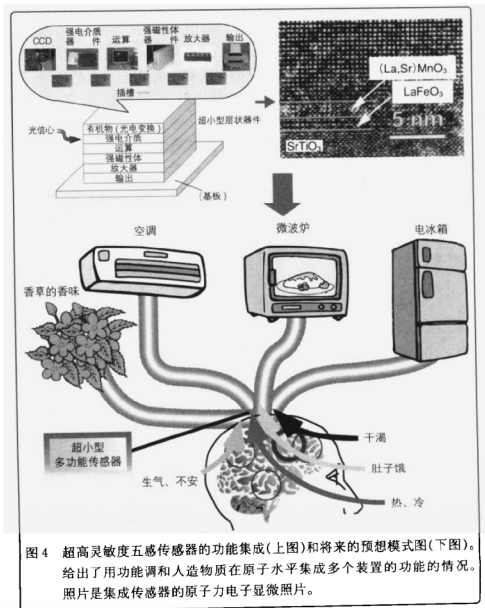


图4 超高灵敏度五感传感器的功能集成(上图)和将来的预想模式图(下图)。给出了用功能调和人造物质在原子水平集成多个装置的功能的情况。照片是集成传感器的原子力电子显微照片。

原子分辨率电子显微镜照片清楚地给出了磁铁 1、磁铁 2、光响应物质三类功能性材料嵌入到井然有序的原子阵列中的例子。可以想像得到能够多么小地集成多个功能。

那么,这样超小型的功能元件能开拓怎样的应用呢?如图 4 的下图所示,仅装备非常小的芯片,就能如果感觉热,就接收该信息并把信息传送给制冷机将室温制冷到所喜好的温度;如果心神不定,就读取该信号并发出香草的幽香使情绪稳定下来,等等。通过超高灵敏度五感传感器接收信息,传感器本身就能进行判断并作出适当的反应。如果现在要整备这样的环境,组合大的传感器、记忆装置、计算机、输出装置的大系统是必不可少的。

纳米技术提供了将这种大系统替换成纳米大小的材料并能将其搭载在小的薄膜芯片上的可能性。也就是期待着小型化到能放在耳后进行携带的、能检测信息本身并能进行信息处理的传感器的实现。期待着它在健康诊断芯片等医疗领域、利用机器人的宇宙开发、公害监测、设备的安全诊断、节约能源等非常多的领域中的应用,其社会意义非常巨大不可估量。

生物·医疗·医药(生命科学)

由 50 分之 1 的 1 滴血即可 知道遗传基因信息

——纳米生物芯片技术

德岛大学 药学部

马场 嘉信



通过超微细加工将 DNA 解析电路组合进指尖大小的芯片上的纳米生物芯片技术是能瞬时解析包含人的所有遗传信息的遗传基因组的超高性能遗传基因组解析技术。这使得最终目标——分子遗传基因组 DNA 解析成为可能。该技术使得下一代遗传基因组医疗成为现实,甚至将对健康管理的理想方式以及寿命产生影响,并将给我们所处的社会带来深刻的变革。

347 ◀

人们已经几乎掌握了包含全部遗传信息的遗传基因组,在人的细胞中有大约 30 亿个文字的 DNA 和约 4 万种的遗传基因。这种遗传基因组信息决定了我们的健康、能力和寿命等。可以认为不久的将来,健康管理和疾病的治疗等都将基于每个人的遗传基因组信息以最适合于其个人的形式来进行。不过,为此开发能瞬时解析有巨大信息的遗传基因组的技术是必须的。

为满足该要求所开发的技术就是纳米生物芯片技术。DNA 芯片和电泳芯片(在几厘米的玻璃或塑料芯片上利用微细加工技术制作宽 20—100 μm 、深 10—50 μm 的沟(微通路),在该微通路内进行超高速电泳的方法)等微芯片遗传基因组解析技术已经诞生,用它能高速进

行遗传基因组的解析。而且随着半导体集成技术的迅速进步,微细加工正在逐渐转向纳米领域,将要开发在一片小型芯片上集成来自细胞的 DNA 抽取、遗传基因的放大分离、排列检测等所有功能的技术(见图 1)。进一步,关于单分子遗传基因组解析这个遗传基因组解析的最终目标的研究也在顺利进行中。所谓纳米生物芯片技术是指基于微细加工技术所开发的芯片型生物技术的总称。另外,不仅仅是遗传基因组和 DNA,蛋白质和糖等形成生物的所有生物物质都将是实现的对象。

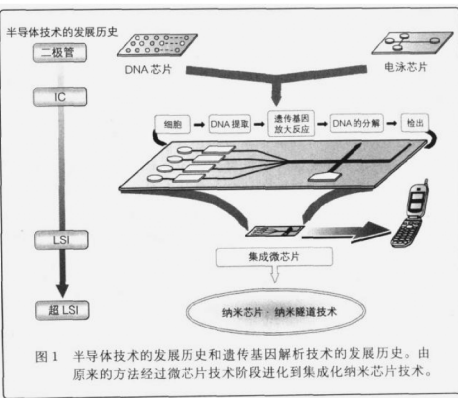


图 1 半导体技术的发展历史和遗传基因解析技术的发展历史。由原来的方法经过微芯片技术阶段进化到集成化纳米芯片技术。

那么,纳米生物芯片技术是如何制作的呢?图 2 给出了利用纳米微细加工开发遗传基因组 DNA 解析技术的一个例子。在这种情况下,在比指尖稍大一点的微芯片上能制造多个能够从细胞上同时取出多种遗传基因的 PCR 微室和用于解析在那里生成的遗传基因的微通路。进一步,在微通路内,制造高速识别 DNA 的信息的纳米结构。

由 50 分之 1 的 1 滴血即可知道遗传基因信息

10⁹
nano

通过开发这样的纳米生物芯片,例如仅采取 1 滴的 50 分之 1 的极微量的血液,就可以从血液中自动地提取出与过敏性疾病、糖尿病、高血压、癌等有关的遗传基因,几分钟就能查清这些遗传基因的信息是否发生了异变。进一步,将芯片装在手机上,就可将所获得的信息送往医生,使得疾病的预防成为可能,即使高龄也能健康精神地享受生活、安度晚年。

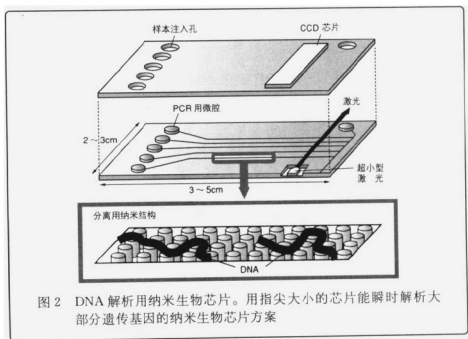
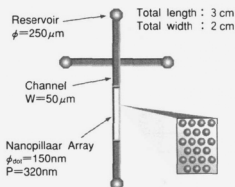
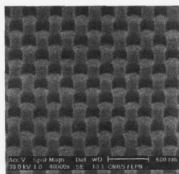


表 1 纳米结构的设计

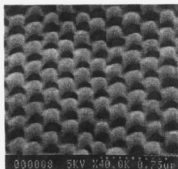
DNA 尺寸 (盐基)	DNA 尺寸 (纳米)	DNA 解析 用聚合物的 浓度	聚合物的 纳米结构 的尺寸
1—100	1—12.5	1.0—3.0	7—20
100—300	12.5—31.2	0.7—1.0	20—28
300—1 000	31.2—69.5	0.5—0.7	28—39
1 000—10 000	69.5—236.3	0.3—0.5	39—63
10 000—50 000	236.3—531.5	0.01—0.3	63—1 539



DNA 解析用纳米生物芯片



用氧化硅制作的纳米结构



用塑料制作的纳米结构

图3 150 nm 大小的生物器件。它是用最新的超微细加工技术制作的 DNA 解析用纳米生物芯片。(P. Youinou, V. Studer, A. Pepin, A. Lebib, Y. Chen and Y. Baba, Proceedings for uTAS)

在制造这样的芯片时,根据遗传基因的种类和大小应该生成什么样的纳米结构是最重要的设计理念。表 1 中给出了回答上述问题的数据。该表是通过许多实验和理论计算得到的,表的左端是 DNA 的大小,右端是应该生成的纳米结构的尺寸。例如,如果糖尿病遗传基因是 300 bp(盐基对;尺寸的单位),那么纳米结构应该是 30 nm 左右,如果过敏性疾病遗传基因是 1 000 bp,那么纳米结构应该是 60 nm 左右。基于这样的设计理念生成纳米生物芯片时,使用图 2 所示的半导体技术。使用电子线,在氧化硅以及丙烯酸系列塑料上作成的 DNA 解析用纳米结构的例子如图 3 所示。在该例中,在宽 50 μm 的通路中制作了若干直径为 150 nm 的柱状物。由于使用了该纳米结构,使得原来不可能的 DNA 信息的高速解析成为可能。

表 2 制作纳米生物芯片的技术

光平板印刷术
化学蚀刻
电子线平板印刷术
反应性离子(等离子体)蚀刻
激光研磨
X 光平板印刷术
孤立子放射光平板印刷术
微铸型
纳米冲压

关于充分利用纳米芯片技术最终的单分子遗传基因组 DNA 解析技术的研究也在顺利进行中。图 4 给出了用纳米测量技术原子力显微镜(AFM)所看到的单分子 DNA 和单分子蛋白质结合状态的图像的例子。通过组合这种单分子画像化技术和纳米生物芯片,单分子水平的遗传基因组解析正逐渐成为可能。图 5 则给出了在纳米芯片上进行单分子遗传基因组解析的例子。这是在芯片上将酵母的染色体水平的巨大的 DNA(100 万 bp 程度)拉伸后的情形。利用它有可能能自由地操作遗传基因组 DNA。将来实现单分子水平的遗传基因治疗并不是梦。

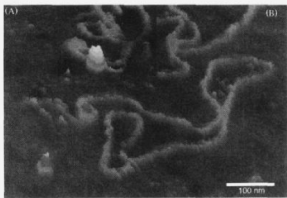


图4 1 分子水平的 DNA 和蛋白质相互作用的示意图(A. Mohamed, M. Ueda, and Y. Baba, Submitted for publication)

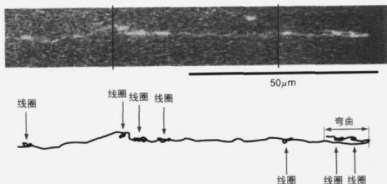


图5 在1 分子水平成功地拉伸染色体级的巨大 DNA 的例子(N. Kaji, M. Ueda, and Y. Baba, *Biophys. J.*, 2001, in press.)

将半导体技术应用于生物技术所诞生的纳米生物芯片将给生物技术带来革命性的进步。不仅仅对 21 世纪的下一代医疗技术而且对非常广泛的领域都将产生深远的影响(见图 6)。例如,在农业和食品业领域,通过使用纳米生物芯片,可以诞生适合于个人的食品和具有高附加值的食品。进一步,在环境领域,用便携式芯片检查环境荷尔蒙和毒素细菌也是可能的。

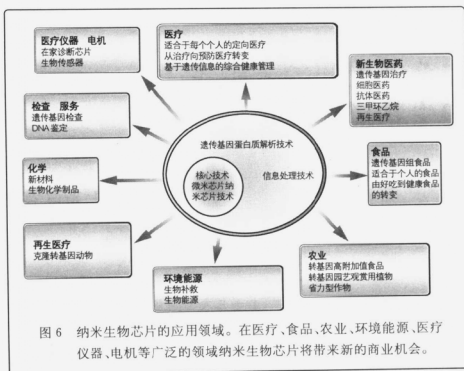


图 6 纳米生物芯片的应用领域。在医疗、食品、农业、环境能源、医疗仪器、电机等广泛的领域纳米生物芯片将带来新的商业机会。

生物·医疗·医药(生命科学)

细菌产生的纳米磁粒子和生物磁铁

东京农工大学 工学部

松永 是,新垣 笃史



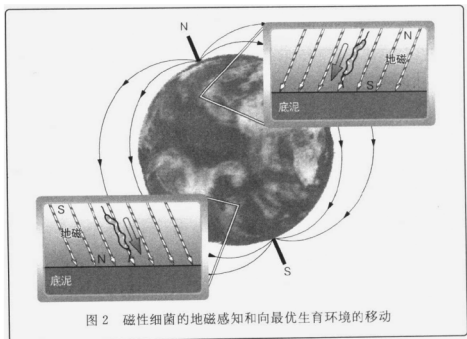
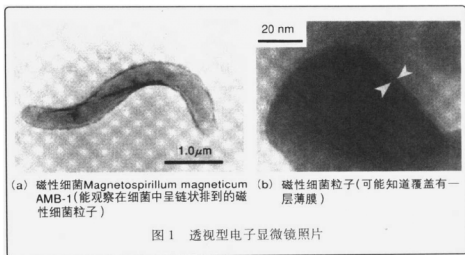
磁性细菌生成的生物磁铁,由于其表面覆盖有一层稳定的有机薄膜,所以具有优良的分散性,作为磁性回收的、可能的固定化载体受到了广泛的关注。在这里,通过引入遗传基因组合切换技术和机器人就有可能自动检测像环境荷尔蒙、疾病的采样物质等各种生物体关联物质。

354

生物能制造出人工无法模拟的精巧结构物。骨和牙齿、贝壳和珍珠是代表性的例子,由于它们都是无机/有机物的复合体,所以具有高的机械强度和漂亮的光泽。由于磁性细菌生成的纳米级的磁性粒子生物磁铁也是无机/有机物的组合,所以也是具有优良特性的物质之一。这里,介绍利用生物磁铁的最新技术。

磁性细菌在河川、水池以及大海的泥中,体内产生 10—20 个小磁铁(见图 1)。如果将地球比作磁铁,那么北极是 N 极,南极是 S 极。菌体内生成的链状磁性微粒子具有指南针的功能,细菌沿着地磁的方向排列。利用这种指向菌体就能移动到对自己来说居住最好的环境(见图 2)。磁性细菌所产生的磁性粒子的大小为 50—100 nm,并覆盖有薄的有机膜,因此,将其特别称为磁性细菌粒子。构成物是叫做磁铁(Fe_3O_4)的氧化铁之一。

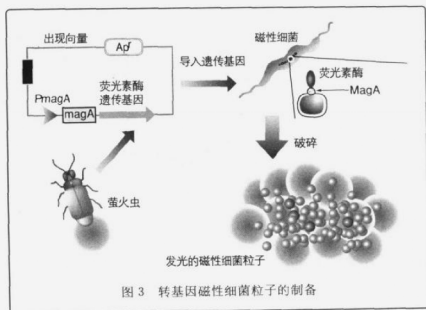
测量物质需要反应、洗净、检测等繁杂的操作。因此,由于利用磁



性能够进行回收,所以具有良好操作性的磁性粒子引起了人们的关注。其中,磁性细菌粒子由于其只有纳米大小并且具有被有机膜覆盖的特性,所以可以在检测物质时发挥威力。尺寸小可以增加参与反应的面积,也可以使得装置小型化。另一方面,覆盖有有机膜使得它具

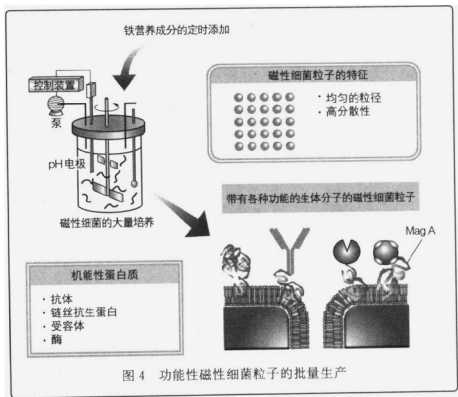
有比人造磁性粒子更好的分散性,进一步利用该膜还可以高效地粘附各种各样的分子。

在磁性细菌粒子上粘附分子的方法大致可以分为化学架桥法和利用转基因技术的方法。这里对后一种方法作一简要介绍。在研究如何利用磁性细菌粒子的同时,我们也在进行磁性细菌粒子合成机制的解析。其中在磁性细菌粒子膜中发现了几种新的蛋白质,将它们命名为 MagA 和 Mms16。如果通过它们粘附具有某种功能的分子,就可造出由磁性能控制的功能性分子复合体。例如融合编码 MagA 或 Mms16 的遗传基因和萤火虫荧光素酶遗传基因(编码发光蛋白质的遗传基因)。将所制成的融合遗传基因倒入到磁性细菌中,就可以造出在细菌中发光的磁性细菌粒子(见图 3)。利用该技术,就可能很容易地大量生产具有抗体受容体的功能磁性细菌粒子(见图 4)。

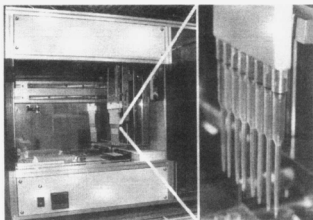


那么,下面就介绍这样制作的功能磁性细菌粒子的具体应用事例。由于糖尿病已经是问题越来越深刻化的成人疾病之一,所以,糖尿病的标志物质作为被检测的对象物质的研究一直在进行着。由使

用带有抗由西林抗体的磁性细菌粒子的免疫测定,可以测定血中由西林的浓度,表明能利用它进行糖尿病的诊断(见图5)。另外,在作为有可能对生体的内分泌系统产生某种影响的化学物质近年被人担心的环境荷尔蒙物质的检测和在显示屏中的应用的研究也在进行中。



进一步,也进行了面向使用磁性细菌粒子的物质检测的实用化的自动化技术研究。图6所示的装置装有8根液位计,对应96孔绷紧板的反应层,8×3块芯片,进一步使检测全过程实现全自动化并且搭载有发光测定装置。在自动检测过程的洗净阶段,为了使磁性细菌粒子回收可以在液位计的芯片内壁进行,自动化磁铁在芯片表面的附着和离脱。另外,通过利用这种装置的全自动测定用最优芯片的开发、最优缓冲液(将加入酸或盐基时所产生的抑制氢离子浓度变化的作用称为缓冲作用,有这种性质的溶液叫做缓冲液。在溶液中处理蛋白质、核酸等生体高分子时,使用普通缓冲液)的研究以及反应时间的最



自动磁分离测量机器人：它装备有 8 根吸量管、磁回收装置和发光检测器

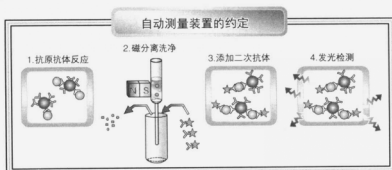
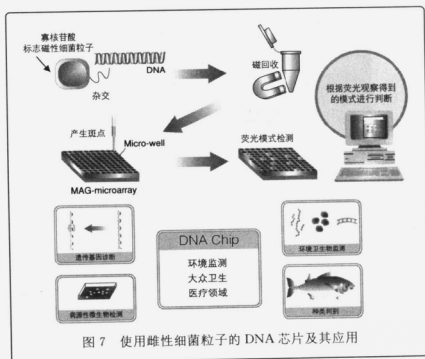


图 6 使用自动磁分离测量机器人的物质测量



纳米组织的储氢材料将拓宽未来的能源

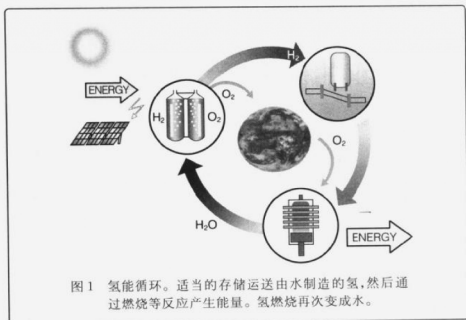
广岛大学 综合科学部
折茂 慎一， 藤井 博信



通过自如地利用纳米技术，人工导入具有大量纳米氢渗入间隙（只有纳米大小的氢原子能进入的小间隙）点，确立在 100℃ 以下的温度下能迅速吸收和放出有效储氢量 5mass% 的新纳米组织化储氢物质的制造技术是研究开发的目标。

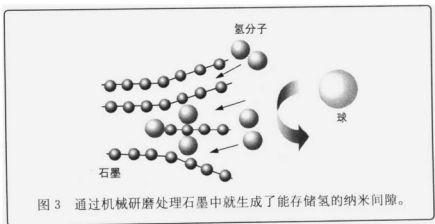
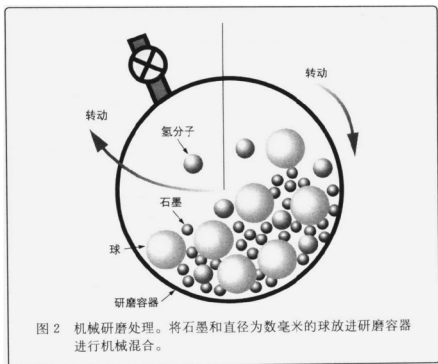
起始于 20 世纪后期的环境问题，其中最为深刻的是二氧化碳排放所导致的地球温室效应问题。为了解决这个问题，提出了氢作为能源介质的清洁能源系统。在实用化氢能源系统时在技术上还有许多必须解决的课题。其课题之一是确立高效率且安全地储藏运输氢的基础技术。特别是在燃料电池的实用化中，现在除了价格这一点外，关于燃料电池的性能的技术课题基本上都已解决。安全高效率地贮藏氢的元件技术的开发是最重要的关键技术。也可以说，高功能的氢贮藏材料的开发的成败左右着将来的氢能源社会的未来。

到现在为止的四分之一个世纪一直在积极进行基于溶解法的金属合金系氢贮藏材料的开发研究，不过该种材料具有氢吸藏量少这个致命的缺点，所以达不到实用化。为了突破这个问题，最近正在大规模地进行纳米组织氢贮藏材料的研究开发。

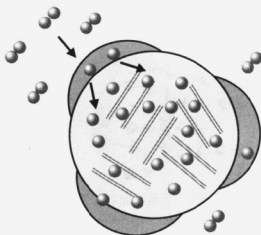
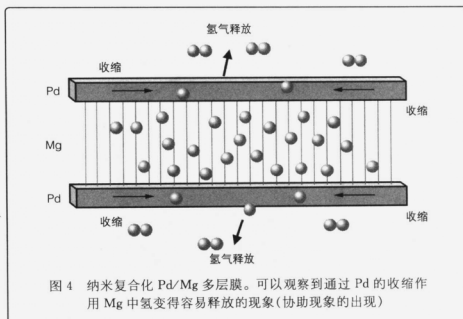


在受到关注的纳米组织氢贮藏材料中,可以列举出碳纳米管和碳纳米纤维等具有特殊纳米空间的碳系材料。可是,根据贮藏 7mass% 以上的氢的报告,虽然探索碳系纳米结构材料作为氢储藏介质的可能性的研究正在世界上大规模展开,不过,目前的现状是还没有获得可以信赖的研究成果。我们独自地通过在氢气的氛围中机械地研磨处理呈层状结构的石墨,伴随着纳米结构化,在世界上率先实现了将 7mass% 以上的氢贮藏进石墨,受到了广泛的关注。在该材料中,几乎所有的氢被在机械研磨处理时所生成的纳米结晶子的界面附近存在的纳米间隙点处的某种结合能所捕获(见图 3)。在 100℃ 以下的温度下放出氢是极其重要的。

进一步,受到关注的其他纳米组织吸藏材料有纳米复合化 Pd/Mg 多层膜,它是纳米尺度控制的由多个元素构成的复合化物质(见图 4)。在这种材料中,通过 RF 支援喷射制膜法和纳米尺度控制膜质,形成宽数 10 nm 的柱状粒组织,在 100℃ 以下的温度下吸收放出 5mass% 以上的氢也是可能的。该成果实证了我们所提出的在纳米结晶子的界面出现显示氢的协作现象的理论。如果利用这种纳米技术,



开发出能刷新 IEA 世界目标值的新纳米组织化氢贮藏材料并不是梦。同时在 Pd/Mg₂ 层膜上,发现了伴随着氢化薄膜透明化的现象。虽然这种现象在稀土类薄膜中已经观察到过,但是关于 Mg 膜不管作怎样的努力,直到现在还没有成功。这是我们在纳米尺度控制膜质大



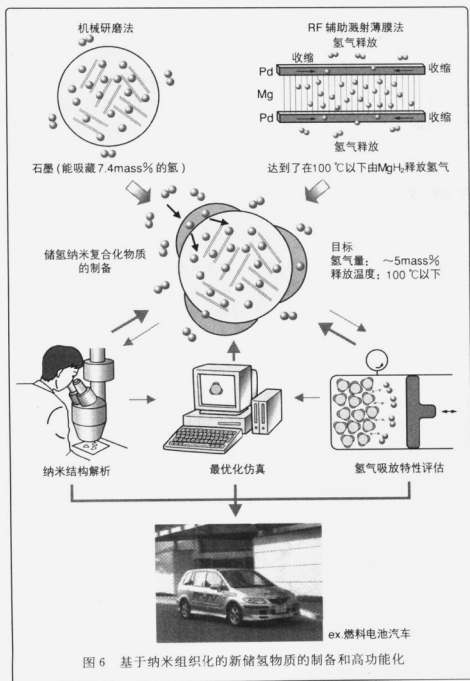


图 6 基于纳米组织化的新储氢物质的制备和高功能化

大提高氢化特性的结果,是世界上最早的发现。

今后,我们将基于我们的原创性成果,融合作为纳米技术的高压氢氛围下的机械研磨法和 RF 支援喷射制膜法,人工导入大量的纳米氢渗入间隙,制造出利用氢所显示的协作现象控制释放温度的新纳米组织化氢贮藏材料,并打算进行通过弄清楚氢化特性和氢的结合状态与扩散的关系,从而构筑新高功能氢贮藏材料的制备技术的基础研究。

现在让我们作为一例考虑一下燃料电池汽车的情况,由于高功能氢贮藏材料还在开发中,因此,搭载汽油和甲烷的改质器的方式和搭载高压氢容器和液态氢的方式正在研究中。可是使用改质器的场合其起动时的反应速度慢是一个问题点;而高压氢的场合,安全性和大的容器则是其问题点;液态氢的场合,液化的能量消耗和锅炉关闭则是其问题点。如果由我们的研究能够确立制造在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下的温度下能迅速吸收放出有效储氢量 $5\text{mass}\%$ 的氢的物质的技术,在所有的领域氢燃料电池都可实用化,其波及效果将是不可估量的。

能充电的太阳能电池的开发

独立行政法人 物质材料研究机构 物质研究所

高田 和典, 近藤 繁雄, 渡边 遵



太阳能电池是在异种的半导体结合界面将光能转换成电能的器件。对于它,如果利用半导体和电解质的界面,那么在将光能转换成电能的同时,能够作为化学能储藏起来。这里就说明这种光电化学电池的原理。

照射在地球上的太阳光作为真正的清洁能源被寄予厚望,据说其最大能量为 $1 \times 10^{17} \text{ W}$,是全世界能源消耗量的1万倍。为了将光能转换成电能,通常使用太阳能电池。图1给出了最一般的p-n结型太

367

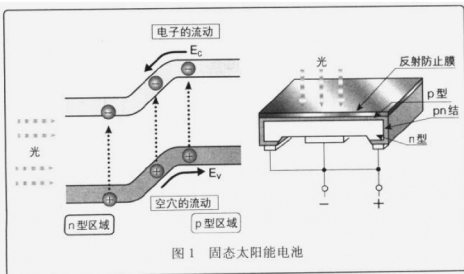


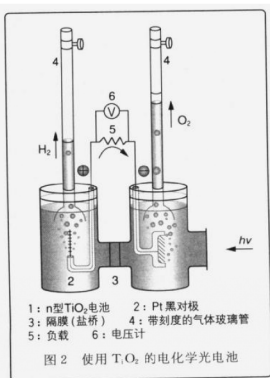
图1 固态太阳能电池

太阳能电池的发电原理。

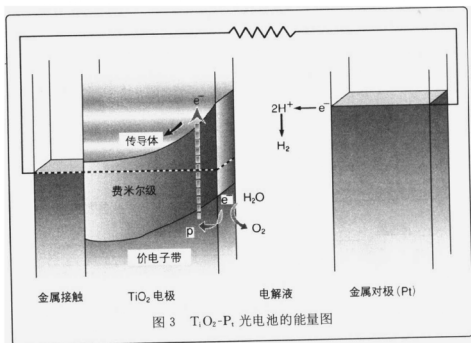
当 p 型和 n 型半导体接合时,电子从 n 型半导体流入 p 型半导体,在其界面形成空间电荷层。如果光线入射到该界面,从价电子带区到传导带区的电子被激发,被激发的电子流向 n 型半导体内部,而所生成的空穴则流向 p 型半导体。在这里,如果将负荷连接到太阳能电池的两端,负荷中就有电流流过,光能就能变换成电能。

这样的势壁垒不限于 p 型和 n 型半导体的界面,在半导体和金属或半导体和电解质的界面也会出现。前者叫做势壁垒,被用来进行光—电能变换。另外,如果使用后者,如下所述,能够构成将光能变换成电能的同时变换成化学能的光电化学电池。

如图 2 所示,将氧化钛电极和白金黑电极浸泡在电解液中,如果光照射氧化钛,在外部回路中有电流流动的同时,氧化钛表面产生氧元素,白金黑电极产生氢元素。即在该光电化学电池中,将光能变换成电能的同时将水分解成氧元素和氢元素能够作为化学能贮藏起来。

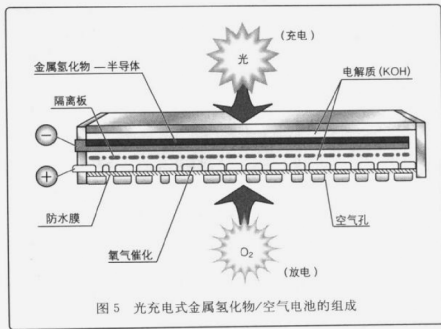
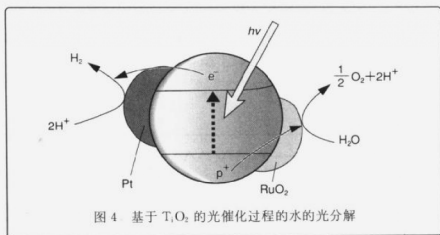


下面用图 3 所示的能量图来说明该现象。在氧化钛和电解质的界面，与肖特基壁相类似，在该界面形成正电荷或负电荷聚集的空间电荷层，如果有光照射氧化钛， OH^- 离子被在其表面光激发所产生的空穴所氧化，生成氧气。一方面，所激发的电子通过外部负载向对极移动，在其表面 H^+ 离子还原产生氢气。



在同一个离子上发生这些产生氧气和氢气的反应是光分解催化剂作用的结果。例如，一旦在图 4 所示的氧化钛上形成担当白金的粒子，在氧化钛内部生成的空穴使得在氧化钛处生成氧，流入白金的电子使得在白金上生成氢。这里，当代替白金使用氢吸藏合金时，代替氢气的产生，而是氢被吸藏进合金形成金属氢化物。由于金属氢化物被用作镍—氢蓄电池的负极材料，所以能够作为电能以易于取出的形式贮藏光能。

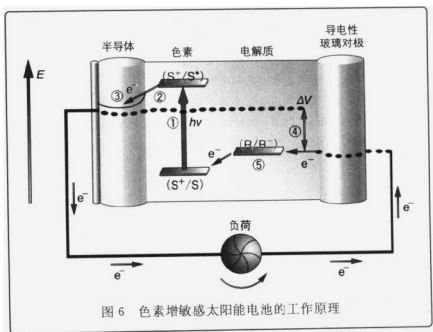
图 5 所示的光充电式电池就是应用上述原理的产物，在负极使用积层半导体(钛酸锂)和金属氢化物的膜，在光的照射下，氢被吸藏进氢吸藏合金，蓄积光能。放电时用所吸藏的氢和空气中的氧发电。



为了有效地转换太阳光能,需要使用带差 $1.1 \sim 1.4 \text{ eV}$ 程度的半导体即 GaAs 和 Si,但是当使用这些半导体时,所产生的空穴会导致半导体本身发生氧化溶解。因此,在利用太阳能时需要使用氧化钛和钛酸锶等稳定的半导体,由于这些半导体的带差在 3 eV 前后,只能利用短波长的光,所以太阳光能的转换效率仅为 1% 。

因此,作为使用稳定的半导体有效地变换光能的方法,古瑞采提出了通过使半导体表面存在色素,从而产生由色素的光吸收所引起的光致电力方法。这种电池虽然没有蓄电作用,但有报告称作为光电化学电池其变换效率高。入射光像图 6 所示那样,诱发色素,电子从色素流入半导体电极。该电子在对外部负载做功后,在对极还原氧化还原中,最后通过给半导体电极电子,被氧化的色素从氧化还原中接受电子。

以上说明了能由光进行充电的光电化学电池的原理,在光电化学电池中,有发电作用的部分是半导体和电解质的接触界面。因此,为了提高变换效率,将半导体微粒子化增加接触面积是不可缺的。在刚介绍过的古瑞采的古瑞采电池中,使用图 7 所示的 10 纳米程度的纳米粒子和其表面被色素覆盖的膜作为氧化钛。由上可知,在光电化学电池中,界面的纳米控制是一项极其重要的技术。



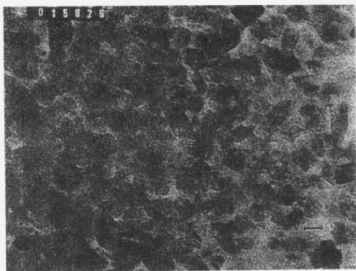


图7 色素敏感太阳能电池中所用的氧化钛粒子的电子显微照片

参考文献

- 1) 藤岛昭, 本多健一, 化学工业, 31, 476(1980)
- 2) 藤岛昭, 相泽益男, 井上彻, “电化学测定法下”, 技报堂出版, 366(1984)
- 3) K. Akuto, Y. Sakurai, J. Electrochem. Soc., 148, A121(2001)
- 4) B. O'Regan, M. Grätzel, Nature, 858, 737(1991)

未来的汽车材料

——聚合型纳米复合材料的物性和功能

(株)丰田中央研究所 材料二部

加藤 诚

已经
实用化

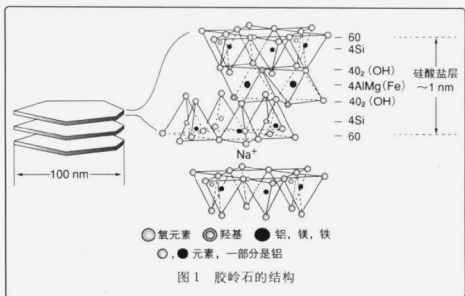
短期
(3年以内)

在纳米级将由微细板状结晶组成的粘土矿物复合进高分子材料的材料正在日益受到关注。使用该技术可以实现“轻而结实的汽车材料”、“易于回收再利用的汽车材料”、“不易老化的汽车用软管材料”。

汽车厂家为了防止地球的温暖化和考虑到将来的石油不足,正在努力提高汽车的燃费比。为此,需要开发改进发动机的技术和与电池混合化使用的技术,除此之外,车体的轻量化也是必要的。所谓轻量化是将铁制部件替换成比较轻的铝制部件,或者用塑料来制造这些部件。有关这方面的研究也在进行中。塑料的问题是与金属材料相比其强度和耐热性比较低。因此,在要求强度和耐热性的场合,配合20%~30%的玻璃丝纤维以增强其强度和耐热性,不过这将导致材料变重和表面外观变差。作为解决这些问题的可能材料,在塑料中添加百分之几的粘土的纳米复合材料受到了关注。

众所周知,作为陶器和瓷器的原料的粘土的主要成分是称为高岭石的粘土矿物。除了高岭石以外还有众多的粘土矿物,如球状的水铝英石、针状的海泡石、层状的胶岭石等也都是众所周知的粘土矿物。

由于胶岭石是火山灰中的玻璃成分分解后生成的,所以呈以100 nm宽1 nm厚的板状为一层的积层结构。和刚才讲过的一根玻璃纤维相



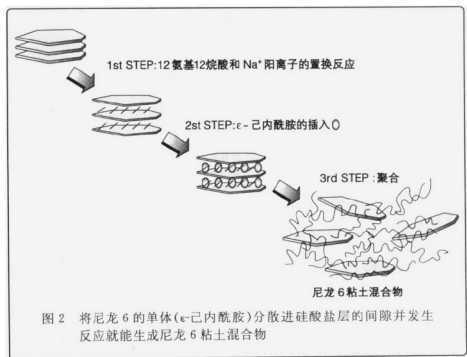
比,如表 1 所示,一片胶岭石的硅酸盐层的大小只有它的 10 亿分之 1。如果将这样非常微细的硅酸盐层用于塑料增强,就有希望实现到现在为止无法想像的高强度和新功能。

表 1 一片胶岭石的硅酸盐层和一根玻璃组织的差异

项 目	胶岭石 (硅酸盐层)	玻璃纤维
厚 度	1 nm	10 μm
长 度	10 nm	300 μm
相对大小	10^{-10}	1

胶岭石有两个独特的特征。其一是在硅酸盐层间存在钠阳离子(Na^+),这种阳离子能和有机阳离子进行交换,这叫做有机化,有机化能提高和有机物的亲和性。其二是在硅酸盐层间能导入其他的物质,这种现象叫做插入。如果通过有机化能提高亲和性,那么就能插入各种各样的有机物。利用这两个特征,在世界上已经率先成功地将一片一片的硅酸盐分散进尼龙 6 这一种塑料中,并实现了实用化。

图2给出了其合成方法。首先,用12氨基12烷酸的阳离子置换胶岭石层间的钠阳离子有机化,然后插入尼龙6的原料 ϵ -己内酰胺,最后让 ϵ -己内酰胺发生反应(聚合)合成尼龙6,随着反应的进行,硅酸盐层的层间扩大最终达到10 nm以上。所得到的塑料材料被命名为尼龙6-粘土混合物(NCH),不过最近,也叫尼龙6-粘土复合物。图3给出了通过电子显微镜观察到的尼龙6中硅酸盐层的分散状态的照片。看起来像纤维的黑物是胶岭石的硅酸盐层的一片一片的横截面。



NCH的一大特征是仅添加百分之几的胶岭石,就可大大提高这种特性。如表2所示,添加有5wt%胶岭石的NCH与尼龙6相比,其强度是尼龙6的1.5倍,刚度是2倍,耐热性为90℃,显示了其高性能。单纯地混合胶岭石所制成的尼龙6-粘土复合物(NCC)并不能提高这些特性。NCH的这种特性受到好评,被用于制造汽车发动机室内的部件。

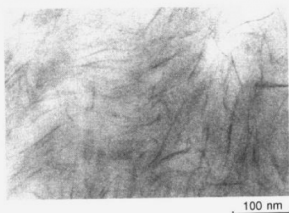


图3 NCH中硅酸盐层的分布状态

表2 NCH的特性

项 目	试 样		
	尼龙6粘土 混合物 (NCH)	尼龙6粘土 复合材料 (NCC)	尼龙6
胶岭石的含量(wt%)	4.2	5.2	0
硅酸盐层的盐层间隔(纳米)	≥ 10	1	—
强度:拉伸强度(MPa)	107	61	69
刚度:拉伸弹性系数(GPa)	2.1	1.0	1.1
耐热性:热变形温度($^{\circ}\text{C}$)	152	89	65

NCH的新功能之一是它能将抗气体和液体渗透性提高2倍。这是由于气体和液体的渗透需要迂回分散的硅酸盐层而进行的缘故(图5)。在汽车上有若干燃料和冷却水用软管,要求这些软管具有很高的抗渗透性。图6给出了使用NCH的燃料软管的一例。正在考虑今后将NCH用于这样的软管。

最后从回收再利用的观点来考察NCH。用玻璃纤维增强的塑料材料,在回收再利用时,玻璃纤维的折断等会降低其物性。不过,由于

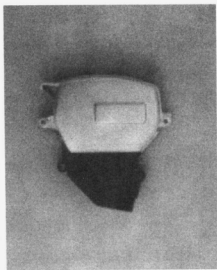


图4 用 NCH 制造的汽车发动机室内部件(定时皮带壳)

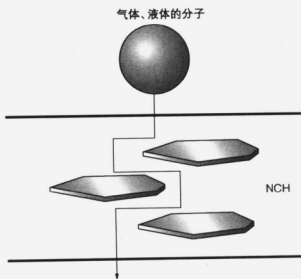


图5 NCH 的气体边界线

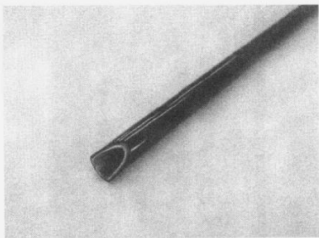


图6 使用 NCH 的燃料软管举例(由宇部兴产提供)

NCH 中的硅酸盐层非常微细,不会发生折断和物性的降低。即可以说它是易于再利用的材料。

在汽车中用得最多的塑料是聚丙烯。复合化聚丙烯和粘土的复合材料的开发也已经获得成功。如果这些能够实用化,就能大大地贡献于轻量化。未来的汽车,由于使用了用粘土增强塑料那样的纳米复合材料,将变得更轻、燃费比更好,而且更加舒适。

纳米空间的造型艺术

——10 分钟在头发上雕刻葡萄酒杯

姬路工业大学 高度产业技术研究所

松井 真二



在原料气体中通过计算机控制并立体扫描纳米束径的集束离子束,可以制备 10 nm 级的任意的立体纳米结构。作为纳米机械部件,可以制造纳米线圈、纳米风箱,进一步还可以造型世界上最小的其大小仅为红血球 3 分之 1 的葡萄酒杯。

使用集束离子束的超微细立体结构制造技术是在包含堆积材料的原料气体中,通过由计算机控制的电磁场偏向以纳米水平的精度立体扫描收束到 10 nm 程度的 Ga^+ 集束离子束从而发生气相反应,制备出 100 nm 以下的超微细立体结构的三维纳米技术。

表 1 中列出了使用集束离子束、电子束、激光造型法、半导体微细加工技术的三维结构制备过程的特征以及它们的比较。现在的微机械是使用基于半导体微细加工技术的二维积层结构过程来制造的,所以要制造任意的立体结构是比较困难的。进一步,激光造型法作为制造微小立体结构体的方法正在逐步实用化,不过由于激光的束径为微米级以及它利用了有机高分子的液相反应,因而对材料有一定的限制。离子束以及电子束的束径都可以收束到纳米级。与离子束相比,由于电子束的质量低,物质的透过力比较大,所以用它制作线圈等三维立体结构体是困难的。由上可知,集束离子束技术最适合于制作三

维纳米立体结构体的技术。

表 1 三维结构体制作技术

	集束离子束	电子束	激光造型法	半导体微细加工技术
尺寸 (分辨率)	10—100 nm	10—100 nm	$>\mu\text{m}$	100 nm
立体结构形成法	电磁场偏转	电磁场偏转	云台/反射镜机械控制	困难
形成速度	中	低	高	过程复杂
束透射散射	没有问题	存在问题	存在问题	—
控制性	高	高	中	高

图 1 给出了用集束离子束制作三维纳米立体结构体的原理。首先,通过一边在基板上导入气体,一边用 Ga^+ 离子束垂直照射基板来制作柱状结构。然后在所形成的柱状结构上将束移动比该柱半径小的量并使其静止,如果在该位置处连续照射离子束,就会出现 2 次电子从而形成台地(台地:1)。在所形成的台地上移动离子束并保持静止,进一步形成台地(台地:2)。通过反复重复上述过程就能制作任意的三维纳米立体结构体。

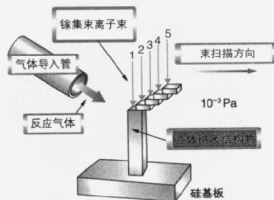
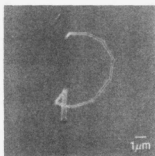


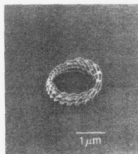
图 1 基于集束离子束诱导反应的 3 维纳米结构制作过程

在本实验中,使用 30 kV 的 Ga^+ 集束离子束装置,在碳系气体气相中,通过束激发表面反应制作超微细立体结构。 Ga^+ 离子束的工作电流为 0.4 A。由基于计算机输出的电磁场的偏转的控制来进行束扫描。由拉曼分光测定来确认堆积材料就是像钻石的碳。

照片 1 给出了为了显示用本技术能自由地进行空间造型所制作的线宽为 $0.08\ \mu\text{m}$ 的树枝状三维结构体。中心柱状结构体的制作时间为 120 秒,由此生长的树枝状结构的制作时间为 270 秒。该结构可以用作微探针等微工具。照片 2 则给出了是模仿罗马竞技场制作的线宽为 $0.08\ \mu\text{m}$ 的网状立体结构体。这些造型物表明由图 1 所示的制作原理可以成型任意的三维纳米立体结构体。



照片 1 树枝状三维结构体(线宽 $0.08\ \mu\text{m}$)



照片 2 微竞技场(线宽 $0.08\ \mu\text{m}$)

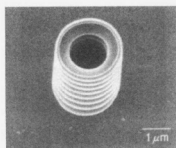
作为在微机械中的应用,可以制作纳米线圈、纳米钻头以及纳米风箱。照片3是线宽 $0.08\text{ }\mu\text{m}$ 外径 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 的线圈的照片。制作时间为 40 秒。也可以应用于微小弹簧、电气线圈、振动子、压簧、开关、继电器等。照片4是外径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 的钻头的照片。制作时间为 60 秒。它可以用于开微细孔以及在细胞壁上开孔。从下到上可以以同样的直径高精度地形成这种钻头,表明了集束离子束技术的高精度。照片4是外径 $2.75\text{ }\mu\text{m}$ 高 $6.1\text{ }\mu\text{m}$ 的风箱的照片。制作时间为 5 分钟。风箱是连接微机械部件所必须的构成部件。进一步由于它是能自由伸缩的管,也能用于输送液体、储藏捕获 DNA 微粒子等。



照片3 纳米线圈(线宽 $0.08\text{ }\mu\text{m}$, 外径: 线宽 $0.6\text{ }\mu\text{m}$)

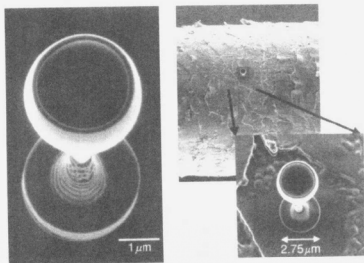


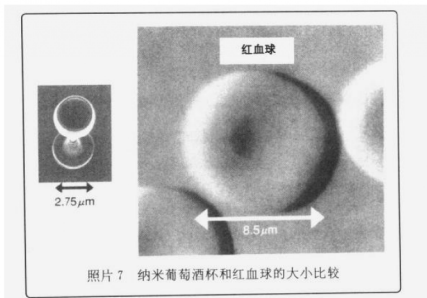
照片4 纳米钻头(外径: $0.1\text{ }\mu\text{m}$)



照片 5 纳米风箱(外径:2.75 μm,高度:6.1 μm)

作为纳米空间造型艺术的一例,照片 6 所示的是在硅基板或头发上制作的只有实际的葡萄酒杯的 2 万分之 1 大小的外径为 2.75 μm 高 12 μm 的世界上最小的钻石葡萄酒杯。制作时间为 10 分钟。照片 7 给出了直径 8.5 μm 的红血球和纳米葡萄酒杯两者的比较。该葡萄酒杯连一个红血球也装不下。正如在三维曲面上所示的,是以纳米级的精度制作的。


 照片 6 (a)在硅基板上以及(b)在头发上制作的纳米葡萄酒杯
(外径:2.75 μm,高度:12 μm)



为了将制作的立体结构应用于实际的纳米机械,必须确切地掌握其机械强度和热传导以及电传导等物性信息并进行控制。利用扫描显微镜的现场观察方法测定这种立体结构的振动特性。评价共振特性的方法是将压电元件固定在试件支架上,从外部用激振器驱动它。作为印象由这种测定能简单地观测到相应于外加频率发生共振的柱状结构的样子。在照片8中给出了柱状结构加振时的2次电子像。



第3条线宽为 $0.24\ \mu\text{m}$ 的柱状结构在共振。如果假定柱状结构的密度与玻璃相同,就能估算出其杨氏模数为 140 Gpa。这个值与金属钛相当。由此可知可以将它扩展应用于微部件等。

作为应用的拓展,必须明确知道特定的三维结构的形状和能应用的功能之间的关系。例如,在微电子领域,能用本技术制造微天线等立体电气部件,而且能和电子部件一起搭载,可以认为能拓展到通信领域的市场。生物微部件和测量器件领域,可以考虑制造利用微小立体结构的神经系统的生物体功能测量、生物体流动控制、三维 DNA 操作机构等的应用拓展。在微光学领域,现在正在进行光带宽控制元件的研究开发,利用现有技术可以制造二维的光带宽控制元件,不过利用该技术实现光带宽的三维控制的高性能化是可能的。

参考文献

- 1) S. Matsui, T. Kaito, J. Fujita, M. Komuro, K. Kanda and Y. Haruyama:
“Three-dimensional nanostructure fabrication by focused-ion-beam chemical vapor deposition”, J. Vac. Sci. Technol., B18. (2000)3181.
- 2) 藤田淳一,石田真彦,落合幸徳,松井真二,皆藤孝,基于 FIB-CVD 的 3 维结构体的机械振动的观察和特性,2001 年春季第 489 回应用物理学会讲演予稿集, p. 754.

汽车·机械

微作业用超小型机器人

电气通信大学 智能机械工学科

青山 尚之



随着操作对象变得极端小,仅用原来的尺寸的机械系统处理它们将变得很困难。因此,考虑使得机械本身变小而且附加微细作业功能,近年已经进行了许多次尝试,不仅考虑其可能性,而且也出现了考虑实用性的系统。这里介绍图1所示的、我们小组这些年进行研究开发的系统。

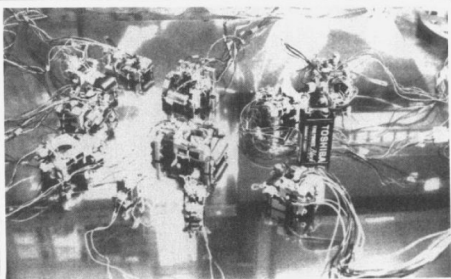


图1

这种移动机构的前后装有 U 字型电磁铁而左右装有压电元件。使电磁铁的激励和压电元件的伸缩同步,就能像百节虫那样移动。限定移动面的材质为铁。不过,如图 2 所示,不仅仅是在水平面上,在壁面和房顶面上也能精密移动。压电元件的伸缩量为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度,不过结构上由该原理可以扩大到 2 倍,即最大步幅为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 。如果用 100 Hz 的驱动频率驱动的话,每秒大约能移动 2 mm 。

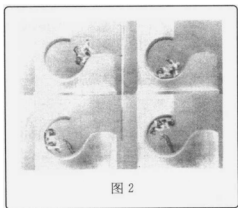


图 2

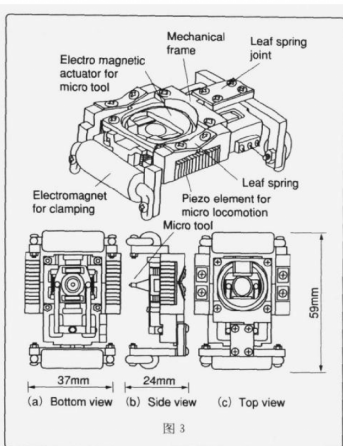
图 3 给出了能在表面进行打刻的超小型机器人。用二自由度的微动声线圈马达驱动前端直径为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的钻石工具。超小型机器人每一步都重复打刻加工,这样就能连续打刻微细文字。

图 4 则给出了通过搭载有转动微细工具用微马达的超小型机器人和搭载有无接触检测与该机器人的距离的光学检测器的机器人的协调动作进行加工的系统。用它已经成功地加工出了 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 的沟。

下面则给出了由几台超小型机器人进行复杂作业的例子。

蒸着薄膜工程的支援

使用压电元件和电磁铁的小型自走机器人由于其机构比较简单,在特殊环境下使用是可能的。图 5 是在通用的真空蒸着装置内部 3 台超小型机构进行金属膜蒸着作业的系统。



微小孔加工系统

在一点点的振动等就会使工具发生破损的机械式微细加工中,从能量有效利用的观点看,利用这样的超小型机器人是有效的。图6给出了几台超小型机器人协作在试件上打孔的系统。在极细的钻头和其轴上装有齿轮和轴承的超小型机器人周围,配置有几台搭载有维尼龙齿轮和微DC马达的超小型机器人。另外,在垂直面上,保持试件的超小型机器人能上下移动。保持钻头的机器人和保持试件的机器人通过CCD摄像系统检测其位置并被精密制导。另外控制几台装有微马达的机器人向钻头移动,获得必要的加工力矩。

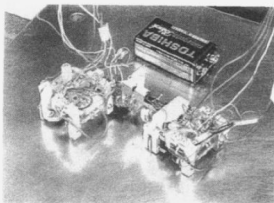


图 4

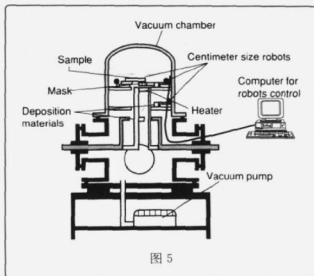


图 5

扫描电子显微镜内部的微细作业

图 7 给出了在扫描电子显微镜内一边观察画像一边操作超小型机器人的系统。在这里通过对它进一步小型化和实施磁屏蔽,可以改良成能在 SEM 内使用的系统。另外,如果将它们分别装备带电极的斜台阶、台阶驱动杆以及静电微机械臂,就可以在狭窄的空间内进行

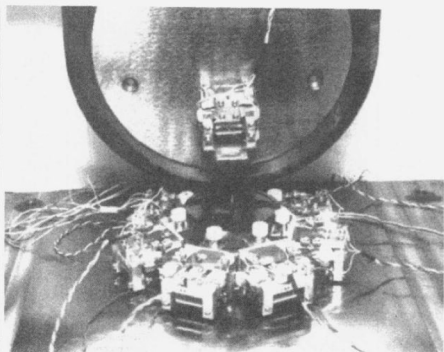


图 6

作业。如图 8 所示,静电吸附微小金属球并将其固定在规定位置比较容易,一边进行 SEM 观察一边进行微细结构物的组装和解体也是可能的。

前面就在由压电元件和电磁铁所构成的超小型精密移动机构上搭载各种各样的微工具进行独特的微细作业的系统进行了说明。这里所述是基于已有的精密机械技术由超小型机构实现微纳米领域的微细作业,不过也已经提出了用基于分子科学的自下而上法构筑微纳米结构的方法,并且正在实现中。不仅仅在工业领域,而且在包括医疗/生物化学等在内的广大的领域,充分利用两者的各自特点发展微纳米技术均是所期望的。

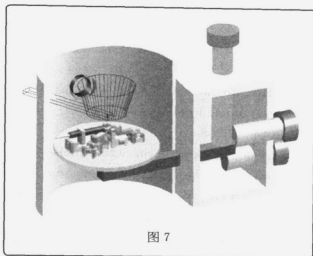


图 7

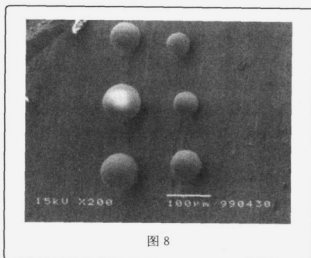


图 8

参考文献

- 1) Hisayuki Aoyama, Futoshi Iwata and Akira Sasaki; Desktop Flexible Manufacturing System by Movable Miniature Robots with Micro Tool and Sensor, Proc. of IEEE Int. Conf. on Robotics and Automation, pp. 660—665 (Nagoya, 1995).

- 2) Hisayuki Aoyama, Takayuki Iwasaki, Akira Sasaki, Jisuke Fukaya and Akira Shimokohbe; Micro Climber with Piezo Thrust and Magnetic Lock, Proc. of Int. Symp. on Theory of Machines and Mechanisms, Vol. 1, pp. 282—287 (Nagoya,1992).
- 3) Hidetake Kato, Hisayuki Aoyama, Futoshi Iwata and Akira Sasaki; Micro Hammer Forming Performed by Miniature Robot, Proc. of 2nd Int. Conf. on Prec. Engg. , pp. 680—683(Singapore,1995).
- 4) Hisayuki Aoyama, Hitoshi Nakano, Akira Sasaki, Jisuke Fukaya and Takahiro Kubo; Collaborative Precise Operation by Two Miniature Robots-Single Diamond Cutting with Local Position Feed back, Proc. of 9th Annual Meeting of A. S. P. E. , pp. 238—241(Cincinnati,1994).
- 5) Hisayuki Aoyama, Futoshi Iwata and Akira Sasaki; Micro-Pattern Control by Miniature Robots in Vapor Deposition Process, Proc. of 10th Annual Meeting of A. S. P. E. , pp. 384—387(Austin,1995).
- 6) Hisayuki Aoyama, Ken'ichiro Mizutani Tadahiro Miura, Kenji Murakami and Futoshi Iwata; Micro Devices produced by Micro Robots, Proc. of 12th Annual Meeting of A. S. P. E. , pp. 529—532(Norfolk,1999)
- 7) Hisayuki Aoyama and Ohmi Fuchiwai; Flexible Micro-Processing by Multiple Micro Robots in SEM, Proc. of 2001 Int. Conf. on Robotics and Automation, pp. 3429-3434(Korea,2001)

活跃在医疗领域的微纳米机械技术

东京女子医科大学 尖端生命医学科学研究所
大和 雅之， 冈野 光夫

已经
实用化

短期
(1~5年以内)



随着微机械技术的发展，人们正在尝试开发能够直接操作微米和纳米大小的组织和细胞并使人体的负担更小更加本质的新诊断治疗技术。

我们的身体可以看成是以氨基酸、糖质、脂质等低分子以及蛋白质、DNA、RNA 等核酸这样的高分子为组成要素，按功能组织化的线粒体、小胞体、咽喉体等细胞内小器官，进一步是细胞、组织、器官以及脏器以这样的方式阶层化的产物。分子生物学、生物化学、细胞生物学、组织学、生理学等学问领域分别对应于其各自的阶层，日以继夜的研究正在进行中。

可是，我们的身体所具有的极其高度的功能是如何显现出来的呢？应该如何治疗由生理失调所导致的各种疾病呢？像这样无法回答的问题还有很多。近年来，随着细胞工学、遗传基因工学等生物技术和组织工学或称为再生医疗的全新的治疗法的快速进步，尖端医疗正在发生大的变化。特别是随着微/纳米技术的大发展，在分子和细胞级操作生体的新领域正在开拓诊断治疗的新方法。即，对非常小的身体分子和细胞内小器官，检查一个一个的细胞的异常，并直接操作它的新技术正在确立，将成为开展尖端医疗的新鲜力量。

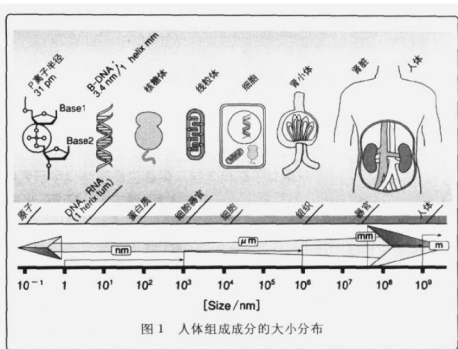


图1 人体组成成分的大小分布

细胞具有 10 — $100 \mu\text{m}$ 的大小而大多数的生体高分子具有数纳米的大小,由此,可以很容易想像得到微机械、纳米技术在生命科学和医疗领域中有多么重要。

这里,概述几种已经开发的和今后需进一步开发的技术。

胶囊型内视镜

在 20 世纪,诞生了许多革新性的医疗技术。通过食道将照相机放入胃内摄影胃的内壁的胃镜作为光纤镜型的内视镜取得了很大的进步,用它可以发现大多数的早期胃癌。同样的技术也可用于十二指肠和大肠的检查,不过由于小肠距离口和肛门都比较远,不能进行内视镜检查。

因此,用微机械技术制作的指尖大小的胶囊型内视镜已经被开发出,并已在美国获得了使用许可证(图 2)。由于其大小只有维生素片剂那么大,患者能容易地服下它。在胶囊的头部内藏有照相机,并能实时地发送所摄影的影像。而接收记录装置为皮带形,患者可以将它

系在腰部回家。4 小时左右后该胶囊被排泄,之后医生解读接收记录装置记录的信号数据。这里所用的每项技术虽都是已有技术,但通过微型化使得原来完全不可能的患者负担小的检查成为了可能。



图 2 胶囊型内视镜

微型导管

置于体内所有的细管总称为导管。对于不能自发排尿的患者从其尿道插入促进排尿的尿道导管很早就已开始使用,近年,又开发出了使用导管的各种诊断治疗技术。和癌一样是日本人头号死因的心血管病给现代人带来了很大的痛苦和烦恼。如果血管变细阻塞,血流量就会减少。由于血液担负着给血管周围的组织提供氧和营养成分的重要作用,所以血流量的减少对这些组织将是致命的。特别是对被认为不能再生的脑部来说是个大问题。

检查血管是否变细、阻塞或血流量减少曾经是非常困难的,最近由于巧妙地使用了导管,变得能容易诊断了。在检查部位导入导管,并让血管造影剂流动。然后通过 X 射线拍片就能非常容易地进行诊断。

同样,扩张由于动脉硬化等而变得狭窄的血管也使用导管。通过导管将事先已经安置的扩展称为气球和称为移植片固定物的血管的支柱导入到狭窄部以扩展血管。由于这种处置仅在导入导管的部分损伤皮肤,除此之外,通过全部血管内到达目标部位,患者的负担非常小。实际上,一般来说,这种手术处置并不是由外科而是由内科医生来进行的。

使用微机械技术能进一步推进这种导管诊断治疗技术的发展进步。脑血管比心脏冠状动脉细很多,进入脑血管中的导管需进一步细小化。另外,由于细血管是如此纤细,为了不损伤血管,需花费大的力气和下很大的工夫。在这样的背景下,为了提高插入导管时的操作性和安全性,开发出了组合数个微压觉传感器和主动弯曲导管的弯曲机构的主动弯曲导管。因动脉硬化而狭窄的部位在动脉壁肥厚化的同时,也沉积钙等,这就是狭窄的原因。虽然为了除去这种沉积,搭载有钻石制的切削机构的导管已经上市,但作为比较安全的方法正在研究探讨激光的利用。使用微机械技术开发的微型激光搭载在微型导管的头部,通过激光照射使沉积物瞬时蒸发(图3)。



图3 微导管(微机械中心)

下面稍微详细介绍使用微机械技术开发的微型导管。为了使得在脑血管等非常细的血管中能不损伤血管进行各种各样的工作,已经下了很大的工夫和做了许多努力。

主动弯曲导管/微型激光导管

主动弯曲导管在外形 1.5 mm 的尖端部装有在所有方向都可自由弯曲的机构。在外壁装有能感知与血管内壁的组织接触时所产生的接触压力的压力传感器。由于细血管的组织非常易于受到损伤,所以这种感觉传感器和弯曲机构是必要的。即通过组合这两者就能防止导管的尖端以大的力和组织发生碰撞。为了在导管的中心部安装用于诊断治疗的装置,所以需要有 1 mm 的通孔。在这中心孔内装有观察用的内视镜和诊断治疗用的探头。另外我们知道在病变部位,组织的硬度发生变化,因此也能装备识别诊断病变部位用的诊断用触觉传感器。

作为弯曲机构,将热伸冷缩的材料做成的细线设置在管壁内。形状记忆合金单位体积产生的力比较大,即使在通内视镜的状态下,极端部分也能弯曲 90°以上。尖端部的压力传感器使用硅半导体应变传感器这种器件,并在直径 1.5 mm 的尖端部周围设置 3 个。该传感器的输出由在管外壁通过激光加工和镀层技术做成的螺旋状铜线送到根部。感知和血管内壁接触时所产生的 1 g 程度的压力,在和接触侧相反的方向弯曲管的尖端以防止损伤组织于未然。使用这种机构,微型导管也能容易进入即使像脑血管那样复杂弯曲的细血管。

诊断用触觉传感器由 1 mm 大 0.1 mm 厚的超音波振动子组成。触觉传感器与组织一接触就产生与该组织硬度相应的电信号的变化,由该变化量就能算出该组织的硬度(图 4)。

确诊并识别病变部位后,接下来就是进行使用微型激光的加热治疗。激光的波长使用生体组织易于吸收的 2.8 μm 的光,以最小的能量进行高效安全的治疗。在微型导管头部安装的微型激光的外径只有 1 mm(图 5)。

给药系统

药物在现代医学中是不可或缺的,同时也伴随着毒副作用的担心和忘记服用以及服用错误等危险。特别是对于老年人来说,常常是开



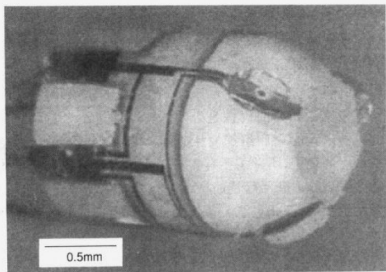


图4 触觉传感器(微机械中心)

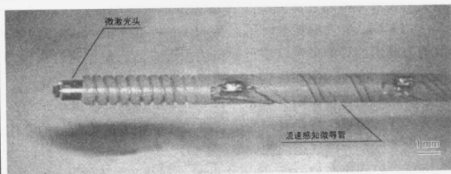


图5 微激光导管(微机械中心)

有多种药,这时正确地服用各种药就不是一件容易的事。此外,由于药之间的相互作用,会出现单独一种药所不会出现的毒副作用。因此,如果能开发出仅到达想治疗的部位而其他部位仅仅是通过而已的药和一天只服用一次或一月只服用一次就够的药该有多好啊。实现这个梦想的是给药系统。已经开发了许多给药系统,其中,已经弄清

楚了利用纳米技术的纳米粒子技术能非常有效地将抗癌剂送到癌变部位。关于该技术可以参考第 330 页。以同样的方法也可以将遗传基因送到癌变部位。

生物芯片

脖子上挂着听诊器,用体温计测量体温是医生的典型形象。不过现在对医生的这种印象正在发生变化。在以问诊和触诊为中心的初期诊断阶段,增加了血液生化检查和 CT、MRI 画像诊断等。但是在检查时,需要采取数毫升的血液,这对长期住院的患者来说也是不小的痛苦。使用已在前一章介绍过的芯片实验室技术,仅用极微量的血液就能进行各种各样的生化检查正在逐步实现中。

另外,将种类繁多的 DNA 排列在一片小的基板上的 DNA 芯片使得进行遗传基因水平的诊断成为可能。现在由于费用还比较昂贵,还不能广泛应用于临床。在不久的将来,将能够开出对应于患者每个人的遗传基因的一点点差异的药方。就像有的人非常能喝酒而有的人一滴也不沾那样,每个人对药的代谢能力也存在差别,因此,能对应各自的药物代谢能力的药方也是所期望的。

可以认为糖尿病和肥胖等生活习惯病和多种遗传基因有关。DNA 芯片对于一下子检查这样的多种遗传基因也是有效的。今后,排列若干蛋白质的蛋白质芯片和排列若干细胞的细胞芯片等各种各样的生物芯片也将会不断出现,而且会不断地开发人体负担越来越小的高水平诊断技术,并贡献于降低医疗费用。这是大家所期待的。

组织工学再生医疗

由于癌手术摘除组织和脏器和由于交通事故失去骨和肌肉的患者绝不是少数。如果能无限地获得能移植的脏器和组织就能救助许多患者。

一方面,众所周知,蜥蜴、蝾螈即使切断其手脚和尾巴也还能自然地长出新的手脚和尾巴。这就叫做再生。这样的再生在像人这样的高等动物身上是看不到的。不过有点儿伤能愈合,肝脏等即使切除

2/3 也能再生到原来的大小却是不争的事实。

目标是最大限度地利用这样的组织再生能力的全新的治疗技术称为组织工学再生医疗。具体的是组合体外培养的细胞和对照组织的形状加工的基础,在培养系统再构成组织然后移植它。软骨和皮肤、骨、膀胱等已应用于临床。

今后,肝脏和肾脏等具有复杂结构的脏器将是组织工学再生医疗的对象。不过,与软骨膀胱相比,这些脏器的内部结构非常复杂,具有数微米到数百微米的规则排列的结构。另外,直径数微米的毛细血管呈网状,也必须再生这样的毛细血管。

因此,使用微机械技术制作再生肝脏和肾脏的细胞的基础研究正在开展中(图 6-1、2)。

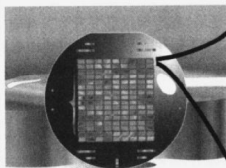


图 6-1 利用半导体微细加工技术制成的模式培养用基板。在硅基板上加工毛细血管状的微型模式。

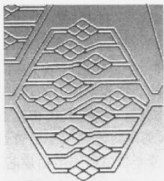


图 6-2 放大图。与毛细血管一样重复分支的微型模式。在该模式上种内皮细胞。

排异反应

这里有一件重要的事必须引起充分的注意。与其他大多数的微机械不同,由于几乎所有的医疗用微机械都是工作在血管中和组织

中,能想像得到它一定会与体液和血液接触。体液和血液中溶解有大量的蛋白质,在数秒之中和它接触的人造材料表面就会覆盖一层蛋白质。

由于大部分的人造材料对于生体来说是异物,人造材料和生体一接触就会接二连三地引起血栓反应、炎症反应、贪食反应等排异反应。不仅是体液和血液中的蛋白质参与该反应,组织血液中的其他各种细胞也参与该反应。因此,在生体中,为了充分发挥微纳米机械的功能,充分考虑如何避免排异反应是非常重要的。在这个意义下,以医疗用人造材料的研究中取得很大成果称作生物材料的研究领域的研究成果为基础,微/纳米尺度的人造材料系统即使与生体内和生体要素相接触也能维持其功能的方法的确立今后将应该是越来越重要。

汽车·机械

微加工组装用试制系统

精工仪器(株) 研究开发部

吉田 一吉



微加工组装用试制系统是为研究日本的经济产业部的国家项目“微工厂技术研究”的有用性而制造的系统。给出了根据人们各自的要求,一点一点地仅生产必要的东西的新工厂的理想方式。可以认为微工厂对纳米技术也是有用的系统。

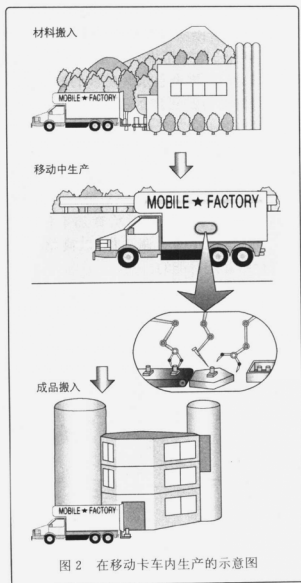
微加工组装用试制系统不大,可以将其放在桌子上,它是为制作由数毫米的部件构成的精密的小型工业产品而制造的。所谓小型工业产品是指各种传感器、光元件、机械元件等。现在,普通工厂中的生产装置即使是制造小型产品,如果将它们连起来也有数十米大。其理由是为了大量生产能便宜地制造产品的缘故。但是,现在已经到了物品过剩的时代,对能实现少量制造各种各样的产品即多品种少量生产的装置的要求在日益增多。不仅仅限于这些小产品,在需要的时间、在需要的地方生产所需要量的各种各样的制品就是微工厂的想法。例如,如图 1、2 所示,如果能实现工厂变小为微工厂,就可以在商店根据顾客的要求制造商品或在送货的卡车中制造产品。

微加工组装用试制系统正如图 3 的示意图所示的那样,作为一个组件大致包含有制造产品所必需的“加工、组装、搬运、检查”等各个工序。而且,一边小型化装置的尺寸,一边为了实施精密的加工组装,采取各种各样的方法和手段。例如在加工单元(图 4)中,使用

称为电解加工的化学加工方法。这种加工方法是在加工溶液中的电极和加工物之间加适当的电压进行蚀刻和电镀来制造微小部件的方法。根据这种方法,由于没有加工伴随力,不需要提高机械强度。即由于没有必要制造结实的机械,从而能小型化装置的尺寸。另外,在搬运单元(见图5),采用排列1 mm的电磁铁的结构,通过适当地切换各个电磁铁,能将带有永久磁铁的搬运车搬运到任意的地方。据此,二维的搬运也是可能的,能通过使搬送面积小而实现装置的小型化。另外,在组装单元中(见图6),由小型马达构成的称为微臂的机械手的指端装有作业工具能进行精密的作业。在作业工具中有抓住磁性体的电磁卡盘、吸附并抓住非磁性体的真空卡盘、涂敷部件和部件的粘接剂用的涂敷器件。另外,还搭载有在加工前后和组装前后在进入狭窄场所时检查加工和组装的状态的环境识别器件。通过这些器件的协调工作,以高精度加工微小的部件、搬运部件并进行组装是可能的。



图1 店头的生产示意图



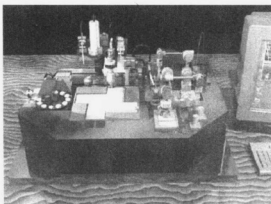


图3 微加工组装用试制系统的示意图

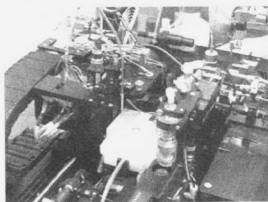


图4 加工单元

通过对该微加工组装用试制系统的制作和研究,实证了制作精密加工和组装所必需的变速箱是可能的。因此,表明即使在台式装置中使用该技术进行充分精密的加工和组装也是可能的。另外,也弄清楚了由于装置尺寸变小,振动的影响也变小和温度也变得易于控制。今后,作为既省能、省空间又能对应多品种少量生产的装置,将会应用到各种各样的领域。例如,就像印刷工厂的印刷机成为个人打印机成为身边的装置那样,原来只有工厂才有的装置能进入到我们的生活中,

这将会有助于舒适环境的形成。另外,纳米技术需要维持高真空的氛围等的特殊环境以及处理生物时处于液体中等的特殊环境。进一步,不仅限于单纯一道工序的加工和组装,有时不经过若干工序就不能制造出东西。这时,作为一种有效的方法可以利用小型化各功能元件并将若干的加工和组装功能组合进一个装置的微工厂的想法。例如,在医院,将是对特定的患者,合成仅对该患者具有良好效果的药物。



图5 搬运单元

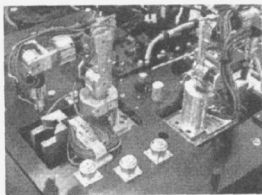


图6 组装单元

In the future



第五章 纳米技术展望

继信息、生物技术之后,纳米技术是高新技术发展的第三大革命性突破。为了迎接 21 世纪科技发展的新浪潮,世界各国对纳米技术给予了高度关注,纷纷制定纳米技术的研究计划,并进行大规模的投资。如头号经济和技术强国的美国、传统和现代相结合的欧洲诸国、中国,等等。纵观世界各国的发展战略,日本乃至各企业该如何面对? 这里,对日本的纳米技术战略作一个概略的介绍。

纳米技术展望

大阪大学 产业科学研究所

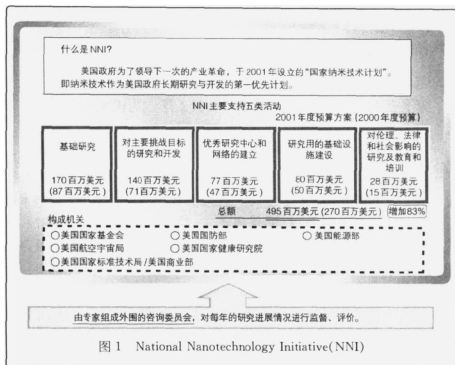
川合 知二

2000年1月,克林顿总统发表了题为《国家纳米科技计划》(NNI)的演说,称继信息、生物技术之后,纳米科技将领导下一次工业革命。美国的这一举动,引发了世界各国的巨大反响,纷纷仿效,不甘落后。

像本文开始描述的那样,纳米科技被称之为引发了又一次的产业革命。这次浪潮的出现,将引发更加引人注目的大规模行业变革。所以,对日本来说纳米技术是能维持日本保持技术强国地位的重要课题。特别是制造业一直是日本的优势,而纳米技术又与制造业密切相关,日本的产业界必须靠纳米技术继续取得优势。在信息、生物技术上,日本被美国远远拉开了距离。因此,就有了“纳米技术要是再落后,日本就走投无路了”的说法。针对这种情况,由日本学术界、产业界人士组成的“综合科学技术协会”,于2001年1月开始运作。由日本诺贝尔化学奖获得者白川英树博士负责纳米技术领域的研究开发,并开始探索“情报通信”、“生物”、“环境”、“纳米技术”等作为国家的科技发展战略的可能性。

但是,无论怎样做,人们一直有“总是跟在美国后面”的疑问。难道又和当时信息、生物技术的情景一样,日本总是跟在美国后面,这次又要重蹈覆辙吗?很多疑问。

其实,即使是信息、生物技术,日本也拥有一些在世界处于领先地位的技术,并且至今没有改变。那么,为什么会有那么多的疑问呢?这必须从日本的纳米技术战略来分析这些疑问。



日本和美国的纳米技术战略对比

409

对比日本与美国的产业,在生物、信息技术领域,美国一直被认为比日本略高一筹。但是,在制造业,美国却比日本略低一筹或者两者不相上下。这是因为公认的“日本制造的东西质量好”。即使是非常小的东西,也能做得既精制又好,这可以说是日本的优势。纳米技术的微细加工,正好与日本的优势不谋而合。

针对于此,美国非常认真地制定了科技战略,因为政治的原因,使这个战略有更加强化的趋势,并且有日本正紧追其后的紧迫感。其实这是有必然原因的。因为日本的一些产品技术、家电等,还有被称之为“纳米材料”的原材料技术处于相当强的领先地位。然而加强优势,相反薄弱的地方只作为一个领域来解决,这是非常欠缺的。

纳米技术是新材料的又一场革命,掌握了纳米技术具有非常重要的意义。美国的政治界和科学界对纳米技术给予高度关注,制定了纳

米技术研究计划,并进行了大规模的投资。

纳米技术的海外动向

从世界范围看纳米技术,还是要先从美国说起。

从长远的观点看,美国政府把科技投入选定为国家的优先发展领域。以加强基础研究为中心,是其长期发展战略。

众所周知的美国“国家纳米技术计划”(NNI)正在积极的研究推进中,这个计划具有支持领域广泛、组织机构和资金投入合理的特点。即:1.“半导体微细加工”作为另一研究领域,在此基础上推进纳米技术研究。2.研究内容为:长期基础研究;对主要挑战目标的研究和开发;优秀的研究中心和网络的建立;研究用的基础设施建设;教育培训。3.各级议会、州可以自由组合,选择自己的发展战略。

在这里,第一点对日本来说有重要的参考意义。

美国的纳米技术计划与日本相比,最大的不同点在于“预算的使用方法”。美国其最大的特点是“半导体微细加工”作为一个重要领域占有很大的预算,而除此之外的纳米技术又投资了 500 亿日元的预算。

相比之下日本,虽然“综合科学技术协会”也对基础研究投入了 500 亿日元,但从对比的角度看,纳米技术研究仅是作为全部研究内容的一项包含在 500 亿日元的预算中。

为什么一直跳不出半导体作为第一优先发展领域的倾向呢?可以理解为日本企业为了生存和竞争,只好优先发展“眼前的技术”。但我认为,从长远发展角度看,为抢占 21 世纪这一科学技术领域的制高点,就应该像美国一样,加强半导体技术研究的同时,另外再拨出预算支持纳米技术的研究。

另外,美国还有一个重要的特点就是:善于抓住时机,勇于冒险。纳米技术与当时的生物技术的性质相似,基础研究能立即与产业相结合。所以美国的这个特征,使纳米技术能尽快应用于产业,并在企业的创新竞争中起着非常积极有效的作用。

在这一点上近来日本也有所改变。人们渐渐开始接受冒险意识,愿意冒险的人也慢慢增多了。但另一方面,因为历史、风土人情、人

国名	内容·措施
日本	<ul style="list-style-type: none"> 20 世纪 80—90 年代:大学、相关的国家部门、研究所等机构开始研究、开发。 2000 年 3—12 月:科学技术协会讨论第二期科学技术基本计划;4 月:制定了国家产业技术战略;10—12 月召开了有关推动纳米技术研究战略的恳谈会;12 月:制定了下一代半导体、纳米材料技术计划。 2001 年 3 月:综合科学技术协会发表“月例科学技术报告”。1—9 月第六次重点领域推进战略专门调查会。8 月:下年度预算概算请求(主要省厅 360 亿日元)。9 月:今后推进概要确定。
美国	<ul style="list-style-type: none"> 2000 年 1 月制定国家纳米技术战略(NNI)。2000 年度总预算为 4.95 亿美元(约 600 百亿日元,是上一年的 183%) 五类活动(1. 基础研究 2. 对主要挑战目标的研究和开发 3. 优秀研究中心和网络的建设 4. 研究用的基础设施建设 5. 对伦理、法律和社会影响的研究及教育和培训) 制定 2010 年确保美国竞争力的行动计划 不仅局限于政府部门,有效交换政府、企业、大学等科研机构的信息
瑞士	<ul style="list-style-type: none"> 发表国家纳米技术推进战略(TOP NANO21)(2001 年开始实施,4 年计划) 加强推进精密机械、医药品的研究(重点是材料/ 装置/ 生物)
德国	<ul style="list-style-type: none"> 1998 年,设立教育、研究部设立 6 项关键研究的组织机构(Nanotechnology Competence Centers)
英国	<ul style="list-style-type: none"> 2000 年,工学、物理科学研究会议创立五个纳米技术研究机构
法国	<ul style="list-style-type: none"> 1999 年,科学技术委员会选定五个优先研究领域(生命科学、情报通讯、社会·人文科学、能源·运输、地球·宇宙)。纳米技术研究在这些优先领域中实施。

(政府资料。<http://www.cao.go.jp/cstp/project/nanotech/index.htm> 等)

图 2 各主要国家的纳米技术战略

文环境等完全不同,要想完全改变人们的思想意识还有很大的障碍。

一提起纳米技术,人们印象中总是美国如何如何,其实在世界范围内,各主要国家对纳米技术都给予了高度关注,并开始了大规模的研究、投资。

法国,原子力厅正在进行对纳米技术的强化研究计划。从2001年开始到2004年,1500亿日元以上的预算用于民用研究,其中一个重要的领域就是“纳米技术的强化”。由此可见法国对纳米技术的高度重视。

同在欧洲的瑞士和德国,对纳米技术的研究和投资又不同于美国,美国是由政府资助基础研究,然后应用于制造业。而瑞士、德国是先设定某一技术,然后针对此技术由若干个研究小组进行研究,采用的是称之为“职业组合”的模式。即在各种各样的研究领域,不断产生出由国家资助的“组合”式的技术。并且政府还进行有关的调查、制订规划,对研究小组的研究状况、进展等进行监督、管理。这与美国的基础研究与政府息息相关,除此之外实行自由竞争的模式有很大不同。大概日本的纳米技术战略正好处于德国型与美国型中间的位置上。

在亚洲,韩国的纳米技术战略引人注目,比起日本来倾注了更多的力量。中国政府也极为重视纳米技术的研究,将新材料技术作为中国“十五”期间的重点资助对象,并且已经在医药、稀土类物质等方面取得了重大成果。

以上是各国对纳米技术的研究和投资情况。

以“日本的优势”为中心的纳米科技

从以上各国的纳米技术措施,再看看日本今后的发展道路该如何走。

首先考虑最重要的一点是日本最得意的强项有哪些。当然是制造业。那么作为今后日本的发展方向就应该是“由纳米技术驱动的制造业”,以此作为今后纳米技术发展的轴心来考虑是十分重要的。

另外,日本在世界处于领先水平的技术还有以下几点:量子装置,就是半导体的相关加工技术。其次是家电制品,或者便携电话等与信息技术相关的终端制造技术等。总之就是“精密加工”,以及“与精密加工相关的领域”。而且像本书一开始所介绍的,现在便携电话已有陶瓷电子零件一样,近年来,这样的精密部件已进入了用纳米尺度所控制的年代。

现在,纵观在纳米尺度的部品开发方面居世界领先地位的村田制作所、京セラローム、TDK 等企业,它们有几个很有趣的共通点。

一是在地理位置上,都是分布在京都周边地区的企业。京都自古就有著名的清水烧等高超的陶瓷制作技术,所以可以说这是传统的制造业技术与当今现代科技相结合的典型例子。

还有一点,无论是哪个企业,有“仅靠规模来竞争就会失败”的说法。现在的日本大企业,在与韩国、中国台湾省的企业在“规模”上正面竞争中,多数苦不堪言。而村田制作所把力量集中在电容器这样非常小的产品上,保持了自己的竞争优势,这样的企业即使是在不景气的时候,也有很强的竞争力。

所以,从以上的例子可以看出,企业要靠自身的优势保持竞争力,而作为今后日本的发展战略,就应是以本国的优势为基础,以综合科学与技术协会等机构为中心,实行“官产学”联合攻关的方法加速开发纳米技术。

国家策略与企业策略

今后要推动纳米技术的发展,毫无疑问需要越过许多障碍,实现跨越式发展。简单地说,除了技术上的跨越式前进以外,还期望有政策上的跨越。以上已经介绍了日本的有关纳米技术策略,下面将谈谈与国家政策相对应的企业策略,以及学者的相关研究对象。

413

作为企业策略的第一条应该考虑的是“国家的参与程度如何”。有关国家的作用有各种各样的说法。提起企业的纳米技术策略,我个人的意见是:国家会拿出相应的资金用于纳米技术研究,但是如果企业一味地要求国家资助,反而会产生很多限制,而自由竞争是使企业保持活力的最有效办法。

“经团连”有关重点投资的领域分为三类。其中之一是旗舰型计划。就是现在,或者近五年左右的时间,被认为是很重要的领域,国家的参与程度到底如何,成为最近议论的对象。另一类是被称为挑战型计划,即企业为了利润不敢轻易行动,而对于国家却是重要的领域。所以作为国家来说是否应这样考虑,把企业没有能力涉及但却很重要的领域作为主攻方向,同时又在已涉及的领域鼓励自由竞争。

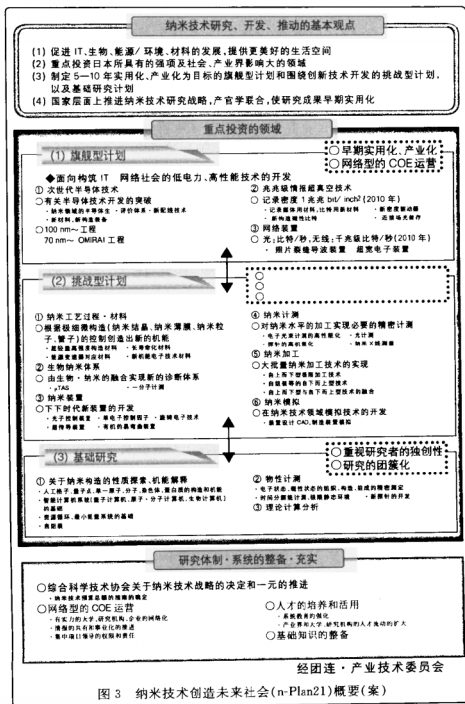


图 3 纳米技术创造未来社会(n-Plan21)概要(案)

第二点是要重视基础研究。纳米技术必须要有坚实的基础研究,只有重视基础研究,使知识与技术能力相结合,再加上独创性和高度的兴趣,就会产生好的、有创意的想法。

第三,要考虑限制的缓和。形象地说,就是为了能产生更多的机会,必要的时候要把围墙弄低。在这方面,有日本特有的风土人情。特别是有关纳米技术的研究,更是具有这种特性,但是即使把围墙弄低,政策更加灵活化,产业化仍是进展不大。

说起机会,同被称为在有些方面“即使是学生也会做的”的IT行业相比,纳米技术更加深奥。纳米技术依赖于有创意的思想、综合力和技术能力,即使没有特殊设备也可以完成。所以好的环境对机会的产生是非常重要的。

最后,不能只停留于议论,重要的是要不断产生成功的案例,并加大宣传力度,这对于今后企业的发展是十分重要的。比如,举办纳米技术展示会,这样可以使人们在形式上对纳米技术有所了解、认识。还有公司应结合本公司的产品,加大对纳米技术的宣传。

确实,一方面,会不断产生出技术上很有意思的案例,另一方面,也有仿效纳米技术热而产生的例子。比如报纸等媒体介绍的“纳米猪”,就是使猪喝经超声波过滤的水,来减轻臭味或减少脂肪。但是,这好像看不出与纳米技术的直接关系。也有这样的看法,今后纳米技术的发展要遵从原有的基础。总之,不管怎么说,不断产生出即使是非常小的、日常的成功例子,对日本的纳米技术来说也是非常重要的。

还有,对企业来说,要突破障碍,实现跨越式发展。

企业的纳米技术政策,近一年左右时间有了很大变化。但是至今问起公司职员,既有说“我们公司与纳米技术不相关”,也有说“纳米不是很早以前就有的吗”,并且几乎都是这两个回答。这是因为产业不同,对纳米的认识不同,就有各种各样的不同措施,而并不是像报纸所报道的那样,“有四成的企业,成立了有关纳米技术的专门部门”,纳米技术的观念并没有渗透到所有的产业。

那么为什么会这样?一是有些企业只是萌发了对纳米技术的意识,并没有付诸于行动。特别是企业在重新制定组织结构、改变产品

部署的过程中,要用纳米技术改变本企业的原有产品和制造技术是非常不易的。实际上作为制造技术,纳米技术可以制造出人意表、具有全新特性、全新功能的产品。

比如,以“白墨和贝壳”为例,这两种东西质地相同,都是碳酸钙,但是在硬度上一个脆,一个非常硬,具有完全不同的性质。从这种考虑出发,利用纳米技术的制造工艺,就有可能提高它们的质地。根据自下而上的技术原则,以纳米技术作为制造技术的比较是很容易理解的。

所以,纳米技术不仅仅只是提高质地的手段,而且可以作为重要的制造技术,这也是今后企业发展的重点课题之一。

最后重要的一点是,“日本的制造业仅靠通常的生活制品是不能取胜的”。比如说毛巾,在报纸等媒体报道了生产毛巾的企业要求限制进口的请求。这是因为中国制造的毛巾,在质量上与日本制造的不相上下,而价格却远远低于日本制造的。所以从价格上就可以分出胜负,结果就可想而知了。

从我所住的关西地区的成功企业来看,几乎都与研究或使用纳米技术有关,所以对日本企业来说,纳米技术的应用与否是使企业间产生差别的非常有效的手段。甚至可以说:“今后与纳米技术毫无关联的企业,必定会走向崩溃。”